Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik

Hans Fromherz



HANS FROMHERZ

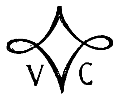
PHYSIKALISCH-CHEMISCHES RECHNEN IN WISSENSCHAFT UND TECHNIK

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES RECHNEN IN WISSENSCHAFT UND TECHNIK

VON

HANS FROMHERZ

ZWEITE, NEUBEARBEITETE AUFLAGE



VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

1960

Mit 43 Abbildungen

Meinen Lehrern
in Wissenschaft und Technik

HERRN PROF. DR. KASIMIR FAJANS
University of Michigan, Ann Arbor, USA

und

HERRN PROF. DR. MATTHIAS PIER
Heidelberg

in dankbarer Verehrung gewidmet

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE

Die starke Nachfrage machte eine baldige Neubearbeitung des Buches notwendig. In der zweiten Auflage wurden die Anregungen und kritischen Bemerkungen, welche Kollegen brieflich oder in Buchbesprechungen geäußert hatten, weitgehend berücksichtigt. Es wurden insbesondere die Dimensionsbezeichnungen weiter präzisiert und im Kapitel über elektromotorische Kräfte eine Anzahl von Bezeichnungen und Formulierungen den modernen Lehrbüchern und Publikationen auf diesem Gebiet angeglichen. Die Unterlagen für eine neue Aufgabe über elektrometrische Titration (Nr. 140.1) verdanke ich Herrn. Dr. *E. Doehlemann,* Trostberg (Obb.). Neu aufgenommen wurden außerdem vier weitere Aufgaben über Radioaktivität: Nr. 207, 208, 209 über Indikatoranalyse und Nr. 210 über Strahlenschutz; die Unterlagen für Nr. 207, 208 und 209 verdanke ich Herrn Dr. *E. Proksch,* Wien. In Aufgabe 184 über die Zeitabhängigkeit von zusammengesetzten Reaktionsfolgen erfuhr neben der Methode der Variation der Konstanten die wichtige Eigenwertmethode für die Lösung von Differentialgleichungen eine eingehende und vergleichende Behandlung.

Für wertvolle Anregungen und fördernde Kritik bin ich vor allem zu Dank verpflichtet den Herren Prof. Dr. *G. Emschwiller,* Paris, Prof. Dr. *K. Huber,* Bern, Prof. Dr. *E. Lange,* Erlangen, Prof. Dr. *K. Peters,* Wien und Prof. Dr. *K. Schwabe,* Dresden.

Schwyz, im Herbst 1959 *Prof. Dr. Hans Fromherz*

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE

In diesem Buch soll den Lehrsätzen und Formeln der physikalischen Chemie Gestalt und Leben gegeben werden durch Anwendung auf vielerlei Probleme und Fragestellungen in Wissenschaft und Technik.

Es will dem Studierenden der Chemie, Physik und der Naturwissenschaften zur Einübung der physikalischen Chemie und deren Rechenmethoden dienen. Chemiker, Physiker, Chemieingenieure und Chemotechniker in der Praxis erhalten ein Merkbuch und eine Gebrauchsanweisung für die unzähligen Anwendungen der physikalischen Chemie in der Technik, deren Beherrschung vielfach ungeahnte Summen an Geld und Zeit und Verluste an Menschenleben erspart. Und schließlich soll dem wissenschaftlich arbeitenden Chemiker, Physiker und Mediziner ein zeitsparendes Nachschlage- und Kontrollbuch für immer wiederkehrende typische Rechenverfahren der physikalischen Chemie in die Hand gegeben werden.

Der Verfasser hat während seiner langjährigen Tätigkeit als Hochschullehrer und Forschungschemiker der chemischen Großindustrie, bei der vielseitigen Betreuung von Studierenden, Beratung von Fachkollegen und bei der Erstellung von Gutachten reichlich Gelegenheit gehabt zu lernen, wo im allgemeinen und immer wieder

die Schwierigkeiten für das Verständnis und für die Anwendungsmöglichkeiten der physikalischen Chemie liegen.

Der Zielsetzung entsprechend ist die Reihenfolge der behandelten Probleme so angeordnet, daß mit wenigen Ausnahmen keine Hinweise auf erst später zu behandelnde Verfahren nötig sind, und überdies wird jedes Problem unter Inkaufnahme von Wiederholungen mit solcher Ausführlichkeit durchgesprochen, daß zum Verständnis — ebenfalls mit ganz wenigen Ausnahmen — nicht erst andere Abschnitte durchstudiert werden müssen.

Der Vielfalt der Fragestellungen in der Praxis entsprechend wechseln leichte und schwierigere, kurze und lange Aufgaben ab, und von einer starren Einheitlichkeit der Ausdrucksweise, der Benennungen und der Maßeinheiten, wie sie für ein Lehrbuch angebracht ist, wurde bewußt Abstand genommen. Dagegen wurde in der Formelsprache — insbesondere in den thermodynamischen Formeln — eine einheitliche Bezeichnungsweise konsequent durchgeführt, die sich den internationalen Gepflogenheiten anpaßt und auf die Verbindung zu den Nachbarwissenschaften Rücksicht nimmt.

Zur ersten Orientierung des Lesers sind die einzelnen Aufgaben folgendermaßen gekennzeichnet:

Mit einem Stern (*) sind solche Aufgaben versehen, die sich vor allem zur Einübung der physikalischen Chemie und deren Rechenmethoden in unmittelbarem Anschluß an die Vorlesung als Anwendungs- und Übungsbeispiele eignen.

Ohne Kennzeichen sind schwierigere Aufgaben, die schon eine gewisse Beherrschung des Lehrstoffes der physikalischen Chemie voraussetzen.

Mit einem Kreis (o) gekennzeichnet sind Aufgaben, die in erster Linie immer wiederkehrende typische Rechenverfahren der physikalischen Chemie und der physikalisch-chemischen Technik in zweckmäßiger Form beschreiben und hauptsächlich zum Nachschlagen und zur Kontrolle dienen sollen.

Natürlich ist diese Einteilung bis zu einem gewissen Grad willkürlich; es gibt zahlreiche Übergänge.

Die wissenschaftlichen Anforderungen des Buches wurden auf die einschlägigen Lehrbücher der physikalischen Chemie abgestimmt. Aus diesen Büchern sind die Ableitungen und Erläuterungen zu den am Kopf eines jeden Kapitels zusammengestellten wesentlichen Formeln zu entnehmen. Es war nicht möglich, dieser Aufgabensammlung ein Literaturverzeichnis beizugeben. Doch sei erwähnt, daß dem Verfasser die folgenden Werke für die Darstellung gute Dienste leisteten und mannigfaltige Hinweise und Anregungen für Problemstellungen boten:

J. D'Ans und *E. Lax:* Taschenbuch für Chemiker und Physiker,
W. Bladergroen: Physikalische Chemie in Medizin und Biologie,
K. F. Bonhoeffer und *P. Harteck:* Grundlagen der Photochemie,
J. Eggert (mit *L. Hock* und *G.-M. Schwab*): Lehrbuch der physikalischen Chemie,
H. J. Emeléus und *J. S. Anderson:* Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie,
A. Eucken und *M. Jakob:* Der Chemieingenieur,
A. Eucken: Lehrbuch der chemischen Physik,
A. Eucken -- *E. Wicke:* Grundriß der physikalischen Chemie,
K. Fajans und *J. Wüst:* Physikalisch-chemisches Praktikum,
W. Feitknecht: Allgemeine und physikalische Chemie,
L.F. Fieser und *M. Fieser:* Lehrbuch der organischen Chemie,
W. Finkelnburg: Einführung in die Atomphysik,

H. Fromherz und *A. King:* Englische und deutsche chemische Fachausdrücke,
L. Gattermann und *H. Wieland:* Die Praxis des organischen Chemikers,
S. Glasstone: The Elements of Physical Chemistry,
S. Glasstone: Thermodynamics for Chemists,
K. F. Herzfeld: Kinetische Theorie der Wärme,
J. H. Hildebrand: Solubility of Non-Electrolytes,
C. N. Hinshelwood: The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems,
K. A. Hofmann: Lehrbuch der anorganischen Chemie,
A. F. Holleman und *E. Wiberg:* Lehrbuch der anorganischen Chemie,
W. Hückel: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie,
W. Jost: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen,
E. Justi: Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie, Dissoziation technischer Gase,
P. Karrer: Lehrbuch der organischen Chemie,
J. Knox: Physico-chemical Calculations,
F. Kohlrausch: Praktische Physik,
G. Kortüm: Einführung in die chemische Thermodynamik,
G. Kortüm und *H. Buchholz-Meisenheimer:* Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten,
G. Kortüm: Lehrbuch der Elektrochemie,
W. Kuhn: Physikalische Chemie,
G. Lewis und *M. Randall:* Thermodynamik,
L. Michaelis: Wasserstoffionenkonzentrationen,
L. Michaelis: Oxydations- und Reduktionspotentiale,
E. A. Moelwyn-Hughes: The Kinetics of Reactions in Solution,
L. Pauling: Chemie – Eine Einführung,
H. Remy: Lehrbuch der anorganischen Chemie,
H. J. Schumacher: Chemische Gasreaktionen,
G.-M. Schwab: Handbuch der Katalyse,
G.-M. Schwab: Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik,
K. Schwabe: Fortschritte der p_H-Meßtechnik,
K. Schwabe: Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen,
A. Skrabal: Homogenkinetik,
H. Ulich – W. Jost: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie.

Die Anzahl und die Auswahl der in den einzelnen Kapiteln behandelten Berechnungen richtet sich nicht nach der Ausdehnung und Ausführlichkeit des entsprechenden Kapitels in den Lehrbüchern, die den didaktischen Anforderungen Rechnung tragen müssen, sondern nach der Art und Vielfältigkeit der Verwendung in Wissenschaft und Technik und soll schon hierdurch ein Bild von der praktischen Bedeutung und Brauchbarkeit vermitteln.

So treten physikalische Berechnungen auf dem Gebiet des Atom- und Molekülbaus, der Spektroskopie und der statistischen Theorie der Materie in den Hintergrund, da erfahrungsgemäß hier Schwierigkeiten mehr beim Verständnis der Gedankengänge und der Ableitungen auftreten als bei der praktischen Anwendung, bei der es sich zumeist um einfaches Einsetzen von numerischen Werten in fertige Formeln handelt; oder aber die Probleme überschreiten den Rahmen normaler Routine-Rechenarbeit und gehören in den Bereich der physikalischen Forschung. Ebenso wird die Berechnung der Bodenzahl und Anordnung von Destillationskolonnen auf Grund der Gleichgewichtskurve eines Gemisches als Gegenstand der Verfahrenstechnik nicht behandelt.

Andererseits werden eine Anzahl von Fragen der chemisch-technischen Praxis diskutiert, wie sie sich dem in der Industrie arbeitenden Chemiker immer wieder entgegenstellen; hierbei soll gezeigt werden, wie man oft Lösungen mit halbempirischen Gesetzmäßigkeiten und ausreichenden Abschätzungen finden kann, deren grundsätzlicher Erkenntniswert verhältnismäßig gering ist, die aber meist ihren Zweck, die schnelle und ausreichende Beantwortung einer Frage, befriedigend erfüllen.

Die oft schwierige Abwägung der Auswahl, Anordnung und des Darstellungsniveaus der Aufgaben wurde mir durch manche wertvolle und anregende Diskussion mit Herrn Prof. Dr. *G.-M. Schwab*, München, erleichtert, dem ich auch an dieser Stelle hierfür meinen besten Dank aussprechen möchte.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Dr. *E. Doehlemann*, Südd. Kalkstickstoff-Werke, A. G., Trostberg (Obb.), verpflichtet, der sich mit großer Sorgfalt der mühsamen Aufgabe unterzogen hat, die Ableitungen und numerischen Berechnungen zu überprüfen und die Korrekturen mitzulesen.

Schließlich soll noch die Bitte an die Fachkollegen gerichtet werden, den Verfasser in seinem Bestreben, den Studierenden und Kollegen ein möglichst vielseitiges und allgemein nützliches Buch über die Anwendungsmöglichkeiten und Rechenverfahren der physikalischen Chemie in die Hand zu geben, dadurch zu unterstützen, daß sie den Verfasser auf Erfahrungen und Beispiele aus ihrem eigenen Arbeitsgebiet und auf Verbesserungsmöglichkeiten und Irrtümer aufmerksam machen.

Schwyz, im Sommer 1955 *H. F.*

INHALTSÜBERSICHT

EINFÜHRENDE BEMERKUNGEN ÜBER FORMELZEICHEN UND GLEICHUNGEN

In diesem Buch werden im allgemeinen die folgenden Richtlinien angestrebt:

1. Die Formelzeichen bedeuten in der Regel physikalische Größen, also Produkte aus Zahlenwert und Dimension, nicht deren Zahlenwerte (Maßzahlen) allein.

Beispiel: Für die Masse G kann man einsetzen:

$$G = 5{,}3\ \mathrm{g} = 5{,}3 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{kg}, \text{ aber nicht } 5{,}3 \text{ bzw. } 5{,}3 \cdot 10^{-3};$$

für den Druck p kann man einsetzen:

$$p = 10\ \mathrm{Atm} = 7600\ \mathrm{Torr} = 10{,}33\ \mathrm{kp/cm^{-2}}, \text{ aber nicht } 10 \text{ oder } 7600.$$

Die Beziehungen zwischen den Formelzeichen stellen also in der Regel Größengleichungen dar.

2. Soll in bestimmten Fällen, z. B. unter dem Logarithmus, ausdrücklich nur die Maßzahl { } ohne die gewählte Maßeinheit (Dimension) verwendet werden, so wird dies, wenn es die Klarheit des Ausdrucks erfordert, besonders vermerkt.

Beispiel: $p = 10\ \mathrm{Atm} = 7600\ \mathrm{Torr}$

$$\log p/\mathrm{Atm} = 1{,}0, \quad \text{bzw.} \quad \log p/\mathrm{Torr} = 3{,}881;$$

oder auch nur $$T = 1000\ °\mathrm{K}; \ \{T\} = 1000; \ \log\{T\} = 3;$$

es ist meist unnötig $\log T/\mathrm{grad} = 3$ zu schreiben, da in wissenschaftlichen Arbeiten T stets in den gleichen Maßeinheiten gemessen wird.

3. Der Übersichtlichkeit halber werden

a) in Gleichungen, in denen eine Kombination von Formelzeichen und numerischen Größen vorkommen, in der Regel die Maßeinheiten der numerischen Größen weggelassen; z. B. $T = T_0 + \vartheta = 273 + \vartheta$, und nicht $T = 273\ \mathrm{grad} + \vartheta$ oder $T = (273 + \{\vartheta\})\ \mathrm{grad}$,

b) bei der Ausführung numerischer Rechnungen in den Zwischenrechnungen in der Regel nur die Zahlenwerte hingeschrieben und die Maßeinheit erst im Schlußresultat angeführt, sofern während der Rechnung nicht die Maßeinheit gewechselt wird oder eine Dimensionskontrolle durchgeführt werden soll; z. B. $p = 677 + 8 = 685$ Torr, und nicht $p = (677 + 8)$ Torr $= 685$ Torr,

$$G = \frac{M p V}{R T} = \frac{32 \cdot 150 \cdot 40}{0{,}082 \cdot 288} = 8130\ \mathrm{g} = 8{,}13\ \mathrm{kg},$$

dagegen im allgemeinen nicht:

$$G = \frac{32\ \mathrm{g\ mol^{-1}} \cdot 150\ \mathrm{Atm} \cdot 40\ \mathrm{lit}}{0{,}082\ \dfrac{\mathrm{lit\ Atm}}{\mathrm{grad\ mol}}\ 288\ \mathrm{grad}} = \frac{32 \cdot 150 \cdot 40}{0{,}082 \cdot 288}\ \frac{\mathrm{g\ mol^{-1}\ Atm\ lit}}{\mathrm{lit\ Atm\ grad^{-1}\ mol^{-1}\ grad}} = 8130\ \mathrm{g}.$$

4. Das Formelzeichen n bedeutet die Stoffmenge in Mol (Gramm-Mol), also die Molmenge mit der Maßeinheit [mol]; z. B. $n = 5{,}2$ mol; das Formelzeichen $\{n\}$ bezeichnet die dimensionslose Molzahl, z. B. $\{n\} = 5{,}2$; also $n = \{n\}$ mol.

5. Bei physikalisch-chemischen Rechnungen werden Stoffmengen-bezogene, also im allgemeinen auf 1 Mol oder 1 Äquivalent (Val) bezogene (intensive) Größen bevorzugt.

Beispiele:

$$\text{Gaskonstante } R = 1{,}9865 \frac{\text{cal}}{\text{grad mol}},$$

und nicht:

$$\text{molare Gaskonstante } R = 1{,}9865 \frac{\text{cal}}{\text{grad}};$$

$$\textit{Avogadro- (Loschmidt-)} \text{ Konstante } N_L = 6{,}0236 \cdot 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$$

und nicht:

$$\textit{Avogadro- (Loschmidt-)} \text{ Zahl } N_L = 6{,}0236 \cdot 10^{23};$$

$$\textit{Faraday}\text{-Konstante } \mathfrak{F} \text{ (1 Faraday)} = 96495 \text{ Coulomb/val},$$

und nicht:

$$\textit{Faraday}\text{-Äquivalent } \mathfrak{F} = 96495 \text{ Coulomb}.$$

Hierbei zeigt sich, daß zuweilen im Hinblick auf eine klare Darstellung eine an und für sich unnötige Verdoppelung in der Ausdrucksweise zweckmäßig ist; z. B.: Das Molvolumen von Wasser ist $v_{H_2O} = 18 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ statt: Das Volumen von Wasser ist $v_{H_2O} = 18 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$; oder die Molwärme von Wasser ist $\bar{c}_p = 18{,}02 \frac{\text{cal}}{\text{grad mol}}$ statt: Die Wärmekapazität von Wasser ist $\bar{c}_p = 18{,}02 \frac{\text{cal}}{\text{grad mol}}$.

6. Eine Reaktionsgleichung wird, wie üblich, geschrieben:

$$\nu_A\,\text{A} + \nu_B\,\text{B} + \Delta H = \nu_E\,\text{E} + \nu_F\,\text{F}$$

oder

$$\nu_A\,\text{A} + \nu_B\,\text{B} = \nu_E\,\text{E} + \nu_F\,\text{F} - \Delta H$$

oder

$$\nu_A\,\text{A} + \nu_B\,\text{B} = \nu_E\,\text{E} + \nu_F\,\text{F}\,;\quad \Delta H\,;$$

z. B.

$$N_2 + 3\,H_2 - 26 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 2\,NH_3$$

oder

$$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3 + 26 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

oder

$$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3;\quad \Delta H = -26 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}.$$

Sie soll den Umsatz molarer Mengen der Stoffe X_i anzeigen. ΔH ist die Reaktionsenthalpie pro Formelumsatz der in der Reaktion umgesetzten Molmengen n_i und hat daher ebenso wie die bei der Reaktion auftretende Volumenarbeit $p\Delta V$ die Dimension [kcal mol^{-1}] oder [Joule mol^{-1}]. Die Molmenge n_i (Dimension [mol]) wird üblicherweise zerlegt (vgl. S. 94) in: $n_i = \nu_i \cdot \lambda$ bzw. $dn_i = \nu_i \cdot d\lambda$, wobei ν_i die stöchiometrische Molzahl des Stoffes X_i (dimensionslos) und λ die molare „Reaktionslaufzahl" (Dimension [mol]) der betreffenden Reaktion darstellt. Dieser Name, der sich eingeführt hat, wurde beibehalten, obgleich λ nach der Bezeichnungsweise dieses Buches eine Stoffmenge mit der Dimension [mol] bedeutet: Beim Fortschreiten der Reaktion um einen Formelumsatz wächst λ um 1 Mol.

Beispiel: 5 mol N_2 und 15 mol H_2 werden umgesetzt und ergeben 10 mol NH_3. Hierbei werden bei 500 °C 130 kcal freigesetzt. Die stöchiometrischen Molzahlen sind $\nu_i = 1$ bzw. 3 bzw. 2; die molare Reaktionslaufzahl ist

$$\lambda = \frac{5\text{ mol}}{1} = \frac{15\text{ mol}}{3} = \frac{10\text{ mol}}{2} = 5\text{ mol};$$

die Reaktionsenthalpie pro Formelumsatz ist

$$\Delta H = \frac{-130\text{ kcal}}{5\text{ mol}} = -26\text{ kcal mol}^{-1}.$$

7. Dem allgemeinen Sprachgebrauch in den einschlägigen Lehrbüchern der Chemie und Physik folgend wurde das Formelzeichen M mit Molgewicht bezeichnet und in den Gleichungen verwendet in der doppelten Bedeutung – aber mit dem gleichen Zahlenwert – von

a) Molmasse in Gramm (Masse eines Gramm-Mols) mit der Dimension [g mol^{-1}], z. B. $M_{C_6H_6} = 78{,}1$ g mol^{-1} heißt: Die Molmasse von Benzol ist 78,1 g;

b) „Molekulargewicht", das bekanntlich weder ein Gewicht noch eine Masse, sondern eine dimensionslose Verhältniszahl darstellt und somit richtigerweise mit $\{M\}$ bezeichnet werden sollte ($M = \{M\}$ Gramm), z.B. $M_{C_6H_6} = 78{,}1$ heißt: Benzol hat ein Molekulargewicht von 78,1.

Weder bezeichnungsmäßig, noch rechnerisch ist mit dieser Festsetzung die Gefahr einer Unklarheit verbunden, wenn auch eine internationale Präzisierung dieser Begriffe wünschenswert wäre.

8. In der Chemie interessiert im allgemeinen die Masse G eines Stoffes mit der Maßeinheit Gramm [g] oder Kilogramm [kg]. Die chemische Analysenwaage ist eine Massenwaage. In den Fällen, in denen ausdrücklich vom Gewicht W die Rede sein soll, wird das Kraft-Gramm (Gewichtsgramm) und das Kraft-Kilogramm (Gewichtskilogramm) mit Pond [p] und Kilopond [kp] benannt; diese Bezeichnung hat sich im deutschen Sprachgebiet, aber nicht international, erfolgreich eingeführt.

Beispiel: 1 at (techn.) = 1000 p/cm² = 1 kp/cm².

Die Dichte der Luft ist $\varrho = 1{,}293 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ = 1,293 g/lit; aber die Wichte (spez. Gewicht) der Luft ist $\gamma = 1{,}293 \cdot 10^{-3}$ p/cm³ = 1,293 p/lit.

Maßgebend für diese Richtlinien ist der Leitgedanke:

Dimensionsbezeichnungen sollen die Klarheit der Darstellung und die Präzision der Rechnungen fördern, aber nicht Selbstzweck werden.

1
Ideale Gase

Besitzt ein idealеs Gas bei der absoluten Temperatur T_1 einen Druck p_1 und ein Volumen V_1 und bei der absoluten Temperatur T_2 einen Druck p_2 und ein Volumen V_2, so gilt die Beziehung:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{const}, \tag{1}$$

T [Grad Kelvin, °K] $= T_0 + \vartheta = 273{,}16 + \vartheta$ [ϑ in Grad Celsius, °C]

Allgemein:

$$pV = nRT = \frac{G}{M} RT \qquad \text{Zustandsgleichung für ideale Gase}, \tag{2}$$

$$n = \text{Molmenge [mol]} = \frac{\text{Masse } G \text{ [g]}}{\text{Molgewicht } M \text{ [g mol}^{-1}]}, \text{ (vgl. S. XIII, XIV, Abschn. 4 und 6)}, \tag{3}$$

$$R = \text{Gaskonstante}.$$

Für $p_0 = 1$ Atm, $T_0 = 273{,}15$°K, also 0°C (Normalbedingungen) ist das Volumen eines Gasmols (Molvolumen) $v_0 = V_0/n = 22415$ cm^{3}mol^{-1} = 22,415 lit mol^{-1} [1]), also

$$\left.\begin{aligned} R &= \frac{p_0 V_0}{n T_0} = \frac{1 \cdot 22415}{1 \cdot 273{,}15} = 82{,}06 \frac{\text{cm}^3\,\text{Atm}}{\text{grad mol}} = 0{,}08206 \text{ lit Atm/(grad mol)} \\ &= 1{,}9865 \frac{\text{cal}}{\text{grad mol}}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

$$\left.\begin{aligned} &\text{Dichte } \varrho_0 \text{ eines idealen Gases} \\ &= \frac{\text{Molgewicht } M}{\text{Molvolumen } v_0} = \frac{\{M\}}{22415} \frac{\text{g}}{\text{Ncm}^3} = \frac{\{M\}}{22{,}415} \frac{\text{g}}{\text{lit}}, \text{ (vgl. S. XIV, Abschn. 7)}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Für eine ideale Gasmischung ist der Gesamtdruck p gleich der Summe der Partialdrucke p_i der Komponenten X_i, also

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = \sum p_i \qquad \text{Gesetz von } \textit{Dalton} \tag{6}$$

Haben alle Mischkomponenten X_i den gleichen Druck p und wird p konstant gehalten, so ist das Volumen der Mischung V_m gleich der Summe der Einzelvolumina V_i, also

$$V_m = V_1 + V_2 + \cdots = \sum V_i. \tag{7}$$

---

[1]) Man bezeichnet das auf Normalbedingungen (0°C; 760 Torr) reduzierte Gasvolumen mit Normalkubikmeter Nm^3 oder Normalkubikzentimeter Ncm^3. Der Gasdruck wird entweder in physikal. Atmosphären [Atm] oder in mmHg = Torr (1 Atm = 760 Torr = 1033,23 p(ond)/cm^2) oder in techn. Atmosphären [at] gemessen; 1 at = 1000 p(ond)/cm^2 = 735,559 Torr.

Im CGS-System ist die Maßeinheit für den Druck dyn/cm^2 = mikrobar. 1 Atm = 1,01325 · 10^6 dyn/cm^2 = 1013,25 millibar [mb]; 1 Torr = 1 mmHg = 1,33322 · 10^3 dyn/cm^2 = 1,33322 millibar; vgl. auch S. XV, Abschn. 7 und S. 5.

Die Zustandsgleichung für die ideale Gasmischung lautet demnach:

$$\left.\begin{aligned} p\,V_m &= (n_1 + n_2)\,RT = \sum n_i\,RT = \sum \frac{G_i}{M_i}\,RT = \frac{G}{\overline{M}}\,RT\,, \\ p_i V_m &= n_i\,RT = \frac{G_i}{M_i}\,RT \quad \text{oder} \quad p_i = \frac{n_i}{V_m}\,RT = c_i\,RT \\ &\left(c_i = \text{Konzentration in } \frac{\text{mol}}{\text{Volumeinheit}}\,;\ \text{vgl. auch Gl. (58)}\right). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Hierbei bedeutet G_i die Masse [g], M_i das Molgewicht [g mol^{-1}] der Komponenten X_i, G die Gesamtmasse der Gasmischung, $G = G_1 + G_2 + \cdots = \sum G_i$ und $\overline{M}$ das mittlere oder scheinbare Molgewicht der Gasmischung.

Nach Gl. (8) gilt für das mittlere Molgewicht $\overline{M}$:

$$\overline{M} = \frac{G}{\sum n_i} = \frac{G_1 + G_2 + \cdots}{n_1 + n_2 + \cdots} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots}{\sum n_i} = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \cdots = \sum x_i M_i\,, \tag{9}$$

x_i = Molenbruch der Komponenten X_i,

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{G_i/M_i}{\sum G_i/M_i} = \frac{p_i}{p}\ \text{(nach \textit{Avogadro})}\,. \tag{10}$$

$$\left.\begin{aligned} \text{Molprozent (Mol-\%)} &= \text{Molenbruch} \cdot 100 = x_i \cdot 100 = \frac{G_i/M_i}{\sum G_i/M_i} \cdot 100 \\ &= \text{Volumprozent (Vol.-\%) für ideale Gase}\,. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Für die Umrechnung von Gewichtsprozent (Gew.-%) $100\xi_i$ (ξ_i = Gewichts- oder Massenanteil) in Mol-% und umgekehrt gilt nach Gl. (10) und Gl. (11):

$$\left.\begin{aligned} \text{Mol-\%:} \quad 100\,x_i &= \frac{100\,\xi_i/M_i}{\sum \xi_i/M_i}\,, \\ \text{Gew.-\%:} \quad 100\,\xi_i &= \frac{x_i M_i}{\sum x_i M_i}\,100 = 100\,\frac{x_i M_i}{\overline{M}}\,. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Für das mittlere Molgewicht folgt aus Gl. (9) und Gl. (12):

$$\overline{M} = \frac{1}{\sum \xi_i/M_i}\,, \tag{13}$$

außerdem aus Gl. (12) und (13) für Mol-%:

$$100\,x_i = 100\,\xi_i\,\overline{M}/M_i \tag{14}$$

bzw. $\text{Mol-\%} = \text{Gew.-\%} \cdot \frac{\text{mittl. Molgewicht}}{\text{Molgewicht}}\,.$

*Aufgabe 1

Berechne aus dem Molgewicht die Dichte ϱ_0 in g/lit für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Stickoxyd; vgl. Gl. (5).

Lösung 1. Dichte $\varrho_0 = \frac{\text{Molgewicht } M}{\text{Molvolumen } v_0}\,.$

Molgewicht M von Sauerstoff (O_2) = 32, von Stickstoff (N_2) = 28, von Kohlenoxyd (CO) = 28, von Stickoxyd (NO) = 30, also

$$L_{O_2} = \frac{32}{22{,}4} = \mathbf{1{,}43\,g/lit}; \quad L_{N_2} = \frac{28}{22{,}4} = \mathbf{1{,}25\,g/lit}; \quad L_{CO} = \frac{28}{22{,}4} = \mathbf{1{,}25\,g/lit};$$

$$L_{NO} = \frac{30}{22{,}4} = \mathbf{1{,}34\,g/lit}.$$

Bemerkung: Auch die Dichte der Gase und Dämpfe, die nicht ideales Verhalten zeigen, läßt sich überschlagsmäßig wie oben berechnen; Maximalfehler rd. 3 bis 5%.

*Aufgabe 2

Wieviel m³ Kohlendioxyd fallen beim Brennen von 150 t Kalkstein (Tagesleistung eines großen Kalkschachtofens) aus dem Kalkstein an bei einer Temperatur $\vartheta = 15°$C und einem Barometerstand von 710 mm Hg?

Lösung 2. $CaCO_3 = CaO + CO_2$ Molgewicht von $CaCO_3$: $M = 100{,}07$
100 g geben 22,4 lit unter Normalbedingungen
150 t geben x_0 lit unter Normalbedingungen, also

$$x_0/22{,}4 = 150 \cdot 10^6/100. \tag{a}$$

x_0 Liter unter Normalbedingungen werden nach Gl. (1) in x Liter unter gegebenen Bedingungen umgerechnet, mit $p_1 = 760$ mm, $V_1 = x_0$ lit, $T_1 = 273°$K und mit $p_2 = 710$ mm Hg, $V_2 = x$ lit, $T_2 = 273 + 15 = 288°$K; also:

$$\frac{x_0 \cdot 760}{273} = \frac{x \cdot 710}{288}. \tag{b}$$

Setzt man (a) in (b) ein, so ergibt sich für x:

$$x = \frac{760 \cdot 288 \cdot 22{,}4 \cdot 150 \cdot 10^6}{710 \cdot 273 \cdot 100} = 37{,}9 \cdot 10^6\,\text{lit} = \mathbf{37\,900\,m^3\,CO_2}.$$

*Aufgabe 3

Wieviel kg Sauerstoff kann man in einer Stahlflasche von 40 lit Inhalt transportieren, wenn das Gas mit einem Druck von 150 Atm bei 15°C eingefüllt wird?

Lösung 3. Es wird Gl. (2) verwendet:

$$pV = \frac{G}{M} RT, \tag{a}$$

$$\left.\begin{array}{l} p = 150\,\text{Atm}; \quad V = 40\,\text{lit}; \quad M_{O_2} = 32; \quad T = 273 + 15 = 288\,°\text{K}; \\ R = 0{,}082\,\dfrac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}. \end{array}\right\} \quad \text{vgl. Gl. (4)}$$

$$G = \frac{MpV}{RT} = \frac{32 \cdot 150 \cdot 40}{0{,}082 \cdot 288} = 8130\,\text{g} = \mathbf{8{,}13\,kg\,O_2}.$$

Bemerkung: Das Gewicht der Stahlflaschen für verdichtete Gase macht rd. 90% des Transportgewichtes aus. Die oben bezeichnete Stahlflasche hat ein Leergewicht von 75 kp.

*Aufgabe 4

Ein mit Luft gefüllter Behälter von $V_1 = 162{,}4$ cm³ Inhalt und einer Temperatur von $\vartheta_1 = 15{,}5°$C wird erhitzt. Hierbei tritt Luft aus, die in einem Auffanggefäß über Wasser bei einer Temperatur von $\vartheta_2 = 14°$C gesammelt wird und das Volumen von

$V_2 = 114{,}3 \text{ cm}^3$ einnimmt. Der Barometerstand ist während des Versuches konstant $p_1 = 710$ Torr. Es soll die Endtemperatur des erhitzten Behälters, ϑ_x, berechnet werden, unter Vernachlässigung der Wärmeausdehnung des Behälters. (Partialdruck des Wasserdampfes p_{H_2O} bei $14°C = 12$ Torr.)

Lösung 4. Von der ursprünglich im Behälter vorhandenen Luft mit der Molmenge n_1 ist nach Einstellung der Endtemperatur nur mehr die Molmenge n_3 darin enthalten; die restliche Molmenge n_2 befindet sich im Auffanggefäß, so daß

$$n_1 = n_2 + n_3 \quad \text{ist.} \tag{a}$$

Die verschiedenen Molmengen n_i werden nach Gl. (2) bestimmt:

$$n_1 = \frac{p_1 V_1}{R T_1}; \quad T_i = 273{,}2 + \vartheta_i; \quad n_2 = \frac{(p_1 - p_{H_2O}) V_2}{R T_2}. \tag{b}$$

Der Gesamtdruck p_1 im Auffanggefäß setzt sich nämlich zusammen aus dem Partialdruck des Wasserdampfes p_{H_2O} und aus dem Partialdruck p_2 der aufgefangenen Luft; somit ist $p_2 = p_1 - p_{H_2O}$ die Größe, die in (b) zur Berechnung von n_2 benötigt wird. Schließlich:

$$n_3 = \frac{p_1 V_1}{R T_x}. \tag{c}$$

Setzt man die Ausdrücke (b) und (c) in (a) ein, so erhält man nach Vereinfachung:

$$\frac{1}{T_1} - \frac{(p_1 - p_{H_2O}) V_2}{p_1 V_1 T_2} = \frac{1}{T_x}. \tag{d}$$

Einsetzen der numerischen Werte ergibt:

$$\frac{1}{288{,}7} - \frac{698 \cdot 114{,}3}{710 \cdot 162{,}4 \cdot 287{,}2} = \frac{1}{T_x}, \tag{e}$$

$$T_x = 948{,}2\,°\text{K} \quad \vartheta_x = 675\,°\text{C}.$$

Bemerkung: Diese Aufgabe enthält das Prinzip der gasthermometrischen Temperaturmessung. Zur Erzielung brauchbarer Resultate muß eine gute Meßgenauigkeit angestrebt werden (Promille). Die numerische Auswertung des Ausdruckes (e) wird zweckmäßigerweise logarithmisch oder mit dem 50 cm-Rechenschieber (mit Lupenablesung) vorgenommen, da es sich hier um die Berechnung einer Differenz zweier relativ großen Zahlen handelt, wobei leicht durch ungenaues Rechnen unnötige Fehler auftreten.

*Aufgabe 5

Ein Glaskolben, der mit einem Hg-Differentialmanometer verbunden ist, hat ein inneres Volumen $V = 255{,}0 \text{ cm}^3$. Er wird, während er mit der Außenluft kommuniziert, im Wasserbad auf $\vartheta_1 = 98°C$ erhitzt. Nach Einstellung des Gleichgewichtes bringt man ein mit $G_1 = 0{,}0912$ g Äther gefülltes Glaskügelchen in den Kolben, unterbricht sodann die Verbindung mit der Außenatmosphäre und zertrümmert das Glaskügelchen im Kolben. Bei konstant gehaltenem Volumen stellt sich nunmehr eine Druckdifferenz $\Delta p_1 = 111{,}7$ mm Hg gegen die Außenatmosphäre ein. Wie groß ist das Molgewicht des Äthers M_1?

Lösung 5. Nach der zweiten Gl. (8) gilt für den Partialdruck von Äther ($= \Delta p_1$):

$$\Delta p_1 V = \frac{G_1}{M_1} R T_1, \quad (T_1 = 273 + \vartheta_1). \tag{a}$$

Setzt man die angegebenen Zahlenwerte – mit

$$R = 82 \frac{\text{cm}^3\,\text{Atm}}{\text{grad mol}}$$

und $\Delta p_1 = 111{,}7/760$ Atm (!) – in Gl. (a) ein, so erhält man für M_1:

$$\boldsymbol{M_1} = \frac{760 \cdot 0{,}0912 \cdot 371 \cdot 82}{111{,}7 \cdot 255{,}0} = \mathbf{74{,}1}\,.$$

Bemerkung: Da die Gaskonstante R nicht dimensionslos ist, muß man beim Einsetzen numerischer Werte in die Gasgleichung darauf achten, daß die Dimensionen dieser Werte der Dimension der Gaskonstante entsprechen (Erfüllung der Dimensionsgleichung!), d.h. man muß das Volumen in cm^3 und den Druck in Atm angeben, wenn man den oben aufgeführten Wert von R einsetzt.

Es gibt verschiedene Methoden der Molgewichtsbestimmung auf Grund des Gasgesetzes. Jeweils werden 3 Variabeln von vornherein durch die Versuchsbedingungen festgelegt, die vierte stellt sich während des Versuches ein und wird durch den Versuch quantitativ bestimmt. Im vorliegenden Fall sind V, T und G festgelegt, und Δp wird gemessen.

*Aufgabe 6

In einem Laboratorium mit der Raumtemperatur von 20° C und einem Barometerstand von $p = 750$ Torr steht eine mit Äthyläther gefüllte Glasflasche, deren Öffnung vom Durchmesser $2r = 2$ cm mit einem Glasstöpsel verschlossen ist. Die Flasche wird rasch teilweise entleert und wieder verschlossen, so daß unmittelbar nach Gebrauch infolge der eingedrungenen Luft rd. 80% des über dem Äther in der Flasche befindlichen Gasraums aus Luft bestehen. Wie groß ist die Kraft, die nach Einstellung des Gleichgewichtes in der Flasche auf den Stöpsel der Flasche wirkt? Dampfdruck des Äthyläthers bei 20° C : 460 Torr.

Lösung 6. Unmittelbar nach jedem Schließen der Flasche setzt sich der Gesamtdruck im Gasraum der Flasche von $p = 750$ Torr zusammen aus dem Partialdruck der Luft (80%), $p_L = 750 \cdot 80/100 = 600$ Torr und aus dem Partialdruck des Äthers als Rest, $p_A = 750 - 600 = 150$ Torr. Da der Gleichgewichtsdampfdruck des Äthers bei 20° C 460 Torr beträgt, wird der Partialdruck des Äthers in der Flasche allmählich von 150 Torr auf 460 Torr, also um 310 Torr ansteigen, was sich als innerer Überdruck auswirkt. Da 760 Torr = 1 Atm = 1,033 kp/cm^2 beträgt (vgl. S. 1), resultiert ein innerer Überdruck von $p_A = 1{,}033 \cdot 310/760$ kp/cm^2 und eine Kraft von innen auf den Glasstöpsel von

$$\boldsymbol{X_A} = r^2 \cdot \pi \cdot 1{,}033 \cdot 310/760 = \mathbf{1{,}32\ kp}\,.$$

Dieser Kraft steht als Gegenkraft nur das Gewicht des Stöpsels gegenüber, das höchstens 50 p ausmacht. Der Stöpsel wird also in die Höhe gedrückt.

Bemerkung: Man beobachtet regelmäßig, daß sich nach dem Ausgießen von Äther aus einer Flasche der Stöpsel der Flasche nach kurzer Zeit – oft sogar mehrmals – hebt, bis sich das Gleichgewicht im Gasraum über dem Äther wieder eingestellt hat.

*Aufgabe 7

In ein luftgefülltes Einschmelzrohr von $V = 100\ \text{cm}^3$ Inhalt soll Äthyläther bei einer Temperatur $\vartheta_1 = 15°$ C, Barometerstand $p_1 = 750$ mm Hg, eingefüllt und nach Verschließen des Rohres auf $\vartheta_2 = 300°$ C erhitzt werden. Wieviel g Äther darf man einfüllen, wenn der Druck im Einschmelzrohr 50 Atm nicht überschreiten soll?

Lösung 7. Bei 300°C ist der gesamte Äther verdampft. Der Gesamtdruck p setzt sich zusammen aus dem Partialdruck des Äthers p_A und dem Partialdruck der im Einschmelzrohr befindlichen Luft p_L und soll 50 Atm nicht überschreiten.

$$p = p_A + p_L = 50 \text{ Atm}. \tag{a}$$

p_A wird nach Gl. (2), p_L nach Gl. (1) berechnet.

$$p_A = \frac{G\,R\,T_2}{74{,}1 \cdot V}, \quad \text{Molgewicht von Äthyläther} = 74{,}1, \quad T_2 = 273 + \vartheta_2, \tag{b}$$

$$p_L = \frac{p_1\,T_2}{T_1}, \qquad T_1 = 273 + \vartheta_1. \tag{c}$$

Kombination von (a), (b) und (c) und Einsetzen der numerischen Werte ergibt:

$$50 = \frac{G \cdot 82 \cdot 573}{74{,}1 \cdot 100} + \frac{750}{760} \cdot \frac{573}{288}; \quad 50 = G \cdot 6{,}35 + 1{,}97 \text{ [Atm]}. \tag{d}$$

Die zulässige Masse von Äther ist demnach: $\boldsymbol{G = 7{,}6}$ **g.**

Bemerkung: Da der Wert der Gaskonstante in der Dimension $\left[\frac{\text{cm}^3\,\text{Atm}}{\text{grad mol}}\right]$ eingesetzt wird, muß der Druck in Atm und das Volumen in cm^3 ausgedrückt werden. Die Masse wird in Gramm errechnet (vgl. Aufgabe 5).

Normalerweise halten die Einschmelzrohre bei sachgemäßem Verschluß einen Innendruck von rd. 100 Atm aus (Länge 35 cm; innere Weite bis zu 2,5 cm; Wandstärke 1,2 mm; Inhalt 100 bis 150 cm^3). Sicherheitshalber geht man in der Belastung nicht über 50 Atm hinaus. Man erkennt aus Gl. (d), daß die Berücksichtigung des Partialdruckes der Luft im Einschmelzrohr (rd. 2 Atm) praktisch belanglos ist. Für den Fall, daß beim Erhitzen im Einschlußrohr mit Zersetzung oder Dissoziation der Substanzen unter Vergrößerung der Molekelzahl zu rechnen ist, muß dies bei der Rechnung berücksichtigt werden (vgl. Aufgabe 19).

*Aufgabe 8

Die Zusammensetzung (in Vol.-%) trockener Luft an der Erdoberfläche ist: 20,93% O_2, 78,10% N_2, 0,93% Ar, 0,03% CO_2, 0,01% H_2. Wie groß ist das mittlere Molgewicht $\overline{M}$ und die Dichte ϱ_0 in g/lit der Luft? Gib die Zusammensetzung der Luft in Gew.-% und in Mol-% an.

Lösung 8. Vol.-% und Mol-% sind für ideale Gase nach dem Gesetz von *Avogadro* identisch [vgl. auch Gl. (11)]. Das mittlere Molgewicht $\overline{M}$ errechnet sich nach Gl. (9) in Verbindung mit Gl. (11) aus der Zusammensetzung der Luft und den Molgewichten ihrer Bestandteile. Man findet:

$$\overline{M} = \frac{1}{100}(20{,}93 \cdot 32 + 78{,}10 \cdot 28{,}02 + 0{,}93 \cdot 39{,}99 + 0{,}03 \cdot 44{,}01 + 0{,}01 \cdot 2{,}02), \tag{a}$$

$$\boldsymbol{\overline{M} = 28{,}96}.$$

$$\text{Nach Gl. (5)}: \varrho_0 = 28{,}96/22{,}4 = \mathbf{1{,}293\ g/lit}. \tag{b}$$

Umrechnung in Gew.-% nach Gl. (14):

$$\text{Gew.-\%} = \frac{\text{Mol-\%} \cdot \text{Molgewicht}}{\text{mittl. Molgewicht}}, \tag{c}$$

z.B. für O_2:

$$\frac{20{,}93 \cdot 32}{28{,}96} = \mathbf{23{,}12\ Gew.\text{-}\%\ O_2},$$

ebenso:

75,56 Gew.-% N_2; 1,283 Gew.-% Ar; 0,046 Gew.-% CO_2; 0,001 Gew.-% H_2.

*Aufgabe 9

Wie groß ist das mittlere Molgewicht eines Äthylalkohol/Wasser-Gemisches mit 30 Gew.-% Äthylalkohol?

Lösung 9. Molgewicht von Äthylalkohol = 46,07; von Wasser = 18,02. Nach Gl. (13):

$$\overline{M} = \frac{100}{\frac{30}{46,07} + \frac{70}{18,02}} = \mathbf{22,1}.$$

*Aufgabe 10

Rechne ein Gemisch von 40 Gew.-% Benzol und 60 Gew.-% Äthylalkohol in Mol-% um.

Lösung 10. Molgewicht von Benzol = 78,11; von Äthylalkohol = 46,07. Nach Gl. (12):

$$\text{Benzol: } 100\,x = \frac{40/78,11}{40/78,11 + 60/46,07} = \mathbf{28,3\ Mol\text{-}\%}; \quad \text{Äthylalkohol: } \mathbf{71,7\ Mol\text{-}\%}.$$

°Aufgabe 11

Eine Heizungsanlage benötigt 300 kg Braunkohle pro Stunde. Zusammensetzung der Kohle (in Gew.-%): 5% Asche, 15% Wasser, 53% Kohlenstoff, 6% Wasserstoff, 18% Sauerstoff, 1% Stickstoff, 2% Schwefel. Berechne 1. den Sauerstoff-Bedarf, 2. den theoretischen Luftbedarf L_0, 3. das theoretische Abgasvolumen V_0, 4. den wirklichen Luftverbrauch L und 5. das gesamte Abgas (Rauchgas-) Volumen V_f, wenn die Luftüberschußzahl

$$\lambda = \frac{\text{wirklicher Luftverbrauch } L}{\text{theoretischer Luftbedarf } L_0}$$

zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung der Braunkohle: $\lambda = 1,6$ ist. Schließlich ist noch 6. die Rauchgaszusammensetzung in Vol.-% und 7. der Querschnitt des Feuerungskamins zu bestimmen, wenn das Rauchgas bei einer Temperatur von 150° C und einem mittleren Barometerstand von 720 Torr mit einer Geschwindigkeit von 1,2 m/sec abziehen soll.

Lösung 11. Bezeichnet man resp. mit

$$c + h + o + s + n + w + a = 1\ \text{kg} \tag{a}$$

den Gehalt eines Kilogramms Brennstoff an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Wasser und Asche, so erkennt man unter Berücksichtigung der Atom- bzw. Molgewichte und des Molvolumens von Gasen leicht, daß bei der vollständigen Verbrennung zu CO_2, SO_2, H_2O der Sauerstoff-Bedarf pro kg Brennstoff sich folgendermaßen ausdrücken läßt:

$$O_2\text{-Bedarf} = c/12 + h/4 + s/32 - o/32\ \text{kmol/kg oder} \tag{b}$$

$$(c/12 + h/4 + s/32 - o/32)\ 22,4\ \text{Nm}^3/\text{kg}. \tag{c}$$

Setzt man die oben gegebenen Kohleanalysenwerte ein, so erhält man:

$$\mathbf{O_2\text{-Bedarf}} = (53/12 + 6/4 + 2/32 - 18/32)\,\frac{22{,}4}{100} = 0{,}0542 \cdot 22{,}4 = \mathbf{1{,}215\ Nm^3/kg} \quad \text{(d)}$$

$$\text{also insges. } 300 \cdot 1{,}215 = \mathbf{364{,}5\ Nm^3}. \quad \text{(e)}$$

Da die Luft aus 20,9 Vol.-% O_2 und 79,1 Vol.-% atmosphärischem Stickstoff besteht, ergibt sich für den theoretischen Luftbedarf L_0:

$$\boldsymbol{L_0} = \frac{1{,}215 \cdot 100}{20{,}9} = \mathbf{5{,}81\ Nm^3/kg}, \text{ also insges. } 300 \cdot 5{,}81 = \mathbf{1743\ Nm^3}. \quad \text{(f)}$$

Zur Berechnung des theoretischen Abgasvolumens V_0 summiert man die Volumen der einzelnen Verbrennungsprodukte. Man hat, wie leicht zu erkennen:

$$\left.\begin{aligned}
[CO_2] &= 22{,}4\ c/12 = 1{,}867\ c\ \text{Nm}^3/\text{kg} \\
[H_2O] &= 22{,}4\ (h/2 + w/18) = 11{,}2\ h + 1{,}245\ w\ \text{Nm}^3/\text{kg} \\
[SO_2] &= 22{,}4\ s/32 = 0{,}70\ s\ \text{Nm}^3/\text{kg} \\
[N_2] &= 22{,}4\ n/28 + L_0\, 79{,}1/100 = 0{,}80\ n + 0{,}791\ L_0\ \text{Nm}^3/\text{kg}.
\end{aligned}\right\} \quad \text{(g)}$$

Einsetzen der Analysenwerte ergibt für das obige Beispiel für V_0;

$$\left.\begin{aligned}
\boldsymbol{V_0} &= 0{,}989\,[CO_2] + 0{,}859\,[H_2O] + 0{,}014\,[SO_2] + 4{,}598\,[N_2] = \mathbf{6{,}46\ Nm^3/kg}, \\
&\text{also insges. } 300 \cdot 6{,}46 = \mathbf{1938\ Nm^3}.
\end{aligned}\right\} \quad \text{(h)}$$

Der wirkliche Luftverbrauch ist

$$L = \lambda L_0, \quad \text{(i)}$$

also wird mit $\lambda = 1{,}6$ nach (f):

$$L = 1{,}6 \cdot 5{,}81 = \mathbf{9{,}30\ Nm^3/kg} \text{ oder insges. } 1{,}6 \cdot 1743 = \mathbf{2789\ Nm^3}. \quad \text{(k)}$$

Das gesamte Abgasvolumen V_f setzt sich zusammen aus dem theoretischen Abgasvolumen V_0 und dem Überschuß des wirklichen Luftverbrauchs L über den theoretischen Luftbedarf L_0, $L - L_0$, demnach:

$$V_f = V_0 + L - L_0 = V_0 + (\lambda - 1)\, L_0\,. \quad \text{(l)}$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (h), (k) und (f) wird somit

$$\boldsymbol{V_f} = 6{,}46 + 9{,}30 - 5{,}81 = \mathbf{9{,}95\ Nm^3/kg} \text{ oder insges. } = \mathbf{2995\ Nm^3}. \quad \text{(m)}$$

Also ist

$$\frac{\text{Abgas(Rauchgas)-Volumen } V_f}{\text{Zugeführtes Luftvolumen } L} = \frac{9{,}95}{9{,}30} = \mathbf{1{,}07}. \quad \text{(n)}$$

Es wird also eine um 7% größere Gasmenge abgeführt als zugeführt. Die Rauchgaszusammensetzung ergibt sich aus (g), vermehrt um den Luftüberschuß $L - L_0$, der nach (m) $9{,}30 - 5{,}81 = 3{,}49$ Nm³/kg beträgt und sich in $0{,}209 \cdot 3{,}49 = 0{,}73$ Nm³/kg Sauerstoff und 2,76 Nm³/kg atmosphärischen Stickstoff aufteilt. Das Rauchgasvolumen $V_f = 9{,}95$ Nm³/kg setzt sich demnach zusammen aus:

$$\left.\begin{aligned}
CO_2\ 0{,}989\ \text{Nm}^3/\text{kg} &= 9{,}94\% \\
H_2O\ 0{,}859\ \text{Nm}^3/\text{kg} &= 8{,}63\% \\
SO_2\ 0{,}014\ \text{Nm}^3/\text{kg} &= 0{,}14\% \\
O_2\ 0{,}730\ \text{Nm}^3/\text{kg} &= 7{,}34\% \\
N_2\ 7{,}358\ \text{Nm}^3/\text{kg} &= 73{,}95\% \\
\hline
V_f = 9{,}950\ \text{Nm}^3/\text{kg} &= 100{,}00\%
\end{aligned}\right\} \text{ Gaszusammensetzung in Vol.-\%} \quad \text{(o)}$$

Das Rauchgasvolumen in Nm^3 wird nach der Gasgleichung (1) auf die Temperatur 150°C und 720 Torr, wie folgt umgerechnet:

$$V = \frac{2995 \cdot (273 + 150) \cdot 760}{273 \cdot 720} = \mathbf{4900\,m^3}. \tag{p}$$

Diese Menge zieht in einer Stunde ab, also in einer Sekunde 4900/3600 m^3. Das je Sekunde ausströmende Volumen $\dot{V}$ ist gleich Kaminquerschnitt × Geschwindigkeit (pro sec), also $\dot{V} = q\,w$.
Demnach ist

$$q = \frac{4900}{3600 \cdot 1{,}2} \left[\frac{m^3}{\text{sec m/sec}}\right] = 1{,}13\,m^2 \text{ für den Kaminquerschnitt.} \tag{q}$$

Bemerkung: Für Steinkohlen muß man zur vollständigen Verbrennung meist mit einer Luftüberschußzahl $\lambda = 2$ arbeiten.

°Aufgabe 12

Welche Höhe H muß ein Kamin haben, damit in ihm eine Druckdifferenz (ein Unterdruck) Δp von 1 Torr gegen die Außenluft erzeugt wird, zwecks Zuführung der nötigen Frischluft in die Heizungsanlage am Fuße des Kamins?

Die Rauchgase haben die in der voranstehenden Aufgabe 11 ermittelte Zusammensetzung und eine Temperatur $\vartheta_1 = 150°C$; der mittlere Barometerstand beträgt $p_2 = 720$ Torr und die Außentemperatur $\vartheta_2 = 15°C$.

Wie groß ist unter diesen Bedingungen der theoretische und der tatsächliche Zug in m/sec?

Der tatsächliche Zug ist wegen der Reibung in Kamin und Feuerung erfahrungsgemäß $\varphi = 0{,}3$ bis $0{,}7$ des theoretischen Zugs; für die Überschlagsrechnung wird $\varphi = 1/3$ angesetzt. Die Ausströmungsgeschwindigkeit w von Gasen aus Öffnungen läßt sich nach der Formel für die Fallgeschwindigkeit berechnen:

$$w = \sqrt{2gh}\ [\text{m/sec}],$$

worin $g = 9{,}81\ \text{m/sec}^2$ die Fallbeschleunigung und h [m] die Höhe der Gassäule im Kamin ist, die der Druckdifferenz Δp (also z.B. der entsprechenden Hg-Säule) das Gleichgewicht hält; h ist also etwas anderes als die Kaminhöhe H.

Lösung 12. Der Druck von 1 Torr entspricht einem Gewicht von

$$\Delta p = 1033/760 = 1{,}36\ \text{p/cm}^2 \tag{a}$$

(= $1/10$ des spez. Gewichtes von Hg!); vgl. S. 1. Um diesen Betrag muß nach dem *Archimedes*-Prinzip die Gassäule (pro cm^2) im Kamin leichter sein als die entsprechende Gassäule der Außenluft. Die Luftwichte ist $\gamma_{0L} = 1{,}29 \cdot 10^{-3}\ \text{p/Ncm}^3$ [vgl. Aufgabe 8 unter (b)]; somit Luftwichte γ_L bei 15°C und 720 Torr nach der Gasgleichung (1):

$$\gamma_L = \gamma_{0L} \frac{p_2 T_0}{p_0 T_2} = 1{,}29 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{720 \cdot 273}{760 \cdot 288} = 1{,}16 \cdot 10^{-3}\ \text{p/cm}^3 \text{ für die Außenluft.} \tag{b}$$

$$\text{Die Rauchgaswichte } \gamma_{0R} = \frac{\text{mittleres Molgewicht } \overline{M}}{22\,415} \left[\frac{\text{p}}{\text{Ncm}^3}\right]$$

nach Gl. (5), wobei $\overline{M}$ nach Gl. (9) auf Grund der Rauchgaszusammensetzung [vgl. Aufgabe 11, (o)] ermittelt wird:

$$\overline{M} = \frac{1}{100}(9{,}94 \cdot 44 + 8{,}63 \cdot 18 + 0{,}14 \cdot 64 + 7{,}34 \cdot 32 + 73{,}95 \cdot 28) = 29{,}1\,;$$

somit für die Rauchgaswichte:

$$\gamma_{0R} = \frac{29{,}1}{22\,415} = 1{,}30 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{p/Ncm^3};$$

mit Gasgleichung (1) auf 150°C und 720 Torr umgerechnet:

$$\gamma_R = \gamma_{0R} \frac{p_2 T_0}{p_0 T_1} = 1{,}30 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{720 \cdot 273}{760 \cdot 423} = 0{,}794 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{p/cm^3} \qquad \text{(c)}$$

für das Rauchgas im Kamin.

Die Kaminhöhe H berechnet sich nach dem *Archimedes*-Prinzip:

$$\text{Auftrieb/cm}^3 = \text{Druckdifferenz } \Delta p = H(\gamma_L - \gamma_R) \text{ (in p/cm}^2\text{, also } H \text{ in cm!)} \qquad \text{(d)}$$

Also H durch Einsetzen der Zahlenwerte von (a), (b) und (c) in (d):

$$\boldsymbol{H} = \frac{1{,}36}{(1{,}16 - 0{,}794)\,10^{-3}} = 3{,}72 \cdot 10^3\ \mathrm{cm} = \mathbf{37\ m}\ \text{Kaminhöhe.} \qquad \text{(e)}$$

Der Zug berechnet sich nach der oben gegebenen Formel für die Fallgeschwindigkeit:

$$w = \sqrt{2gh}\,, \qquad \text{(f)}$$

wobei

$$h\gamma_R = \Delta p \qquad \text{(g)}$$

ist, also

$$w = \sqrt{\frac{2g\,\Delta p}{\gamma_R}}\ [\mathrm{cm/sec}]\ (g = 981\ \mathrm{cm/sec^2};\quad \Delta p\,[\mathrm{p/cm^2}];\quad \gamma_R\,[\mathrm{p/cm^3}])\,. \qquad \text{(h)}$$

Meist wird der Zug nicht aus Δp, sondern aus der Kaminhöhe H berechnet; man hat nach (d):

$$\Delta p = H(\gamma_L - \gamma_R)\,.$$

Einsetzen in (h) ergibt:

$$w = \sqrt{2gH\frac{(\gamma_L - \gamma_R)}{\gamma_R}}\,,$$

und mit (b) und (c):

$$\left. \begin{array}{l} w = \sqrt{\dfrac{2gH(T_1\gamma_{0L}/\gamma_{0R} - T_2)}{T_2}}\ [\mathrm{m/sec}]\ (g = 9{,}81\,[\mathrm{m/sec^2}];\ H\,[\mathrm{m}]) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \text{für den theoretischen Zug.} \end{array} \right\} \qquad \text{(i)}$$

Da die Normalwichten des Rauchgases und der Luft im allgemeinen praktisch gleich sind, also

$$\gamma_{0L}/\gamma_{0R} \approx 1$$

ist, so vereinfacht man in der Praxis für den tatsächlichen Zug zu:

$$w_{\mathrm{eff}} = \varphi\sqrt{2 \cdot 9{,}81\,H\,\frac{T_1 - T_2}{T_2}}\ [\mathrm{m/sec}]\,. \qquad \text{(k)}$$

In unserem Fall:

$$\boldsymbol{w}_{\mathbf{eff}} = \frac{1}{3}\sqrt{2 \cdot 9{,}81 \cdot 37 \cdot \frac{135}{288}} = \mathbf{6{,}2\ m/sec}\,.$$

*Aufgabe 13

Aus einem mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigten Luftstrom von der Temperatur 20° C bei einem Barometerstand von $p = 710$ Torr soll durch Kondensation mit Hilfe von Kompression und Rückkühlung auf 20° C Tetrachlorkohlenstoff mit einer Ausbeute von $\eta = 90\%$ regeneriert werden. Auf welchen Druck p_x [Atm] muß man das Gasgemisch komprimieren? Dampfdruck von CCl_4 bei 20° C, $p_{CCl_4} = 91$ Torr.

Lösung 13. Nach dem *Dalton*schen Gesetz Gl. (6) und Gl. (8) verhalten sich die Molmengen im gegebenen Gasgemisch wie die Partialdrucke der Komponenten:

$$\frac{n_{CCl_4}}{n_{Luft}} = \frac{p_{CCl_4}}{p - p_{CCl_4}}. \tag{a}$$

Nach der Kompression auf den Druck p_x und Rückkühlung auf die ursprüngliche Temperatur von 20° C soll das Molverhältnis noch die gleiche Molmenge Luft, aber nur einen Restteil $1 - \eta$ an CCl_4 enthalten. Demnach ist das Molverhältnis nach Kompression:

$$(1-\eta)\frac{n_{CCl_4}}{n_{Luft}} = \frac{p_{CCl_4}}{p_x - p_{CCl_4}} = (1-\eta)\frac{p_{CCl_4}}{p - p_{CCl_4}} \text{ [unter Berücksichtigung von (a)]}, \tag{b}$$

somit

$$p_x = \frac{p - \eta p_{CCl_4}}{1 - \eta}. \tag{c}$$

Einsetzen der Zahlenwerte in (c) ergibt für p_x [Atm]:

$$\boldsymbol{p_x} = \frac{710 - 0{,}90 \cdot 91}{760\,(1 - 0{,}90)} = \mathbf{8{,}26\ Atm} \text{ Kompressionsdruck}.$$

*Aufgabe 14

Ein mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigter Luftstrom von der Temperatur $\vartheta_1 = 20$°C wird bei konstantem Barometerstand von $p = 710$ Torr auf die Temperatur von $\vartheta_2 = -20$° C abgekühlt; dadurch wird ein Teil des Tetrachlorkohlenstoffs kondensiert. Wie groß ist die Ausbeute an regeneriertem Tetrachlorkohlenstoff und wieviel Gramm Tetrachlorkohlenstoff läßt sich aus $V_1 = 15\,m^3$ Gasgemisch gewinnen? Dampfdruck von CCl_4 bei 20° C : $p_1 = 91$ Torr; bei −20° C : $p_2 = 10$ Torr.

Lösung 14. Nach dem *Dalton*schen Gesetz Gl. (6), (8) und (10) ist im ursprünglichen Gasgemisch das Molmengenverhältnis:

$$\frac{n_{CCl_4}}{n_{Luft}} = \frac{p_1}{p - p_1}. \tag{a}$$

Nach der Kondensation ist n_{Luft} im Gasgemisch unverändert geblieben, dagegen n_{CCl_4} auf n'_{CCl_4} zurückgegangen; also nach der Kondensation (bei konstantem Barometerstand p):

$$\frac{n'_{CCl_4}}{n_{Luft}} = \frac{p_2}{p - p_2}. \tag{b}$$

Somit für die kondensierte Molmenge von CCl_4, $n_{CCl_4} - n'_{CCl_4}$:

$$\frac{n_{CCl_4} - n'_{CCl_4}}{n_{Luft}} = \frac{p_1}{p - p_1} - \frac{p_2}{p - p_2}; \qquad \text{(c)}$$

schließlich durch Division von (c) durch (a) für die Ausbeute:

$$\eta = \frac{n_{CCl_4} - n'_{CCl_4}}{n_{CCl_4}} = 1 - \frac{p_2 (p - p_1)}{p_1 (p - p_2)}. \qquad \text{(d)}$$

Die kondensierte Masse von CCl_4 ist $G_{CCl_4} \cdot \eta$, wobei nach dem Gasgesetz Gl. (8):

$$p_1 V_1 = \frac{G_{CCl_4}}{M_{CCl_4}} R T_1$$

ist; also für das Kondensat:

$$\text{Kondensatmasse} = G_{CCl_4} \cdot \eta = \eta \frac{p_1 V_1 M_{CCl_4}}{R T_1}. \qquad \text{(e)}$$

Einsetzen der Zahlenwerte unter Berücksichtigung der Dimensionen ergibt:

$$\eta = 1 - \frac{10 (710 - 91)}{91 (710 - 10)} = 0{,}903 = \mathbf{90{,}3\,\%} \text{ für die Ausbeute;}$$

$$\text{Kondensatmasse: } \boldsymbol{G_{CCl_4} \cdot \eta} = \frac{0{,}903 \cdot 91 \cdot 15 \cdot 10^6 \cdot 154}{760 \cdot 82{,}06 \cdot 293} = \mathbf{10{,}4\ kg}.$$

*Aufgabe 15

Eine aus einem Erdgas stammende Methanprobe ist mit Helium verunreinigt. Die Dichte dieser Methanprobe ist unter Normalbedingungen $\varrho_0 = 0{,}70902$ g/lit. Wieviel Vol.-% Helium ist darin enthalten? Atomgewichte: $M_H = 1{,}0080$; $M_{He} = 4{,}003$; $M_C = 12{,}010$; Molvolumen vgl. Gl. (5).

Lösung 15. Nach Gl. (5) ist das scheinbare Molgewicht von Methan $\overline{M}_{CH_4}$:

$$\overline{M}_{CH_4} = \varrho_0 \cdot \text{Molvolumen} = 0{,}70902 \cdot 22{,}415 = 15{,}893. \qquad \text{(a)}$$

Nach Gl. (9) gilt demnach:

$$\overline{M} = x_{He} M_{He} + (1 - x_{He}) M_{CH_4} \quad \text{oder} \quad x_{He} = \frac{M_{CH_4} - \overline{M}}{M_{CH_4} - M_{He}}. \qquad \text{(b)}$$

Einsetzen der Zahlenwerte in (b) ergibt:

$$x_{He} = \frac{16{,}042 - 15{,}893}{16{,}042 - 4{,}003} = \mathbf{0{,}0124}. \qquad \text{(c)}$$

Da nach Gl. (11) für ideale Gase Mol-% und Vol.-% übereinstimmen, so enthält die Methanprobe 1,24 Vol.-% Helium.

Bemerkung: Infolge der Differenzenrechnung (c) und der kleinen Unsicherheit im Wert für das Molvolumen (geringe Abweichung vom Idealzustand) ist der errechnete Helium-Gehalt nur als erste Näherung zu betrachten.

*Aufgabe 16

Durch einen Straßentunnel von 12 km Länge und von 38 m² Querschnitt fahren durchschnittlich 1000 Kraftwagen pro Stunde mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 60 km/Stunde und mit einem mittleren Benzinverbrauch von 12 lit auf

100 km. Das Benzin hat eine Dichte von 0,740 kg/lit und eine Zusammensetzung von 85,7% C und 14,3% H (Gew.-%). In den Auspuffgasen ist im Mittel 10% CO_2 und 5% CO (Vol.-%) vorhanden. Wie groß muß die Lüftungsleistung der Tunnelventilatoren sein, damit der Gehalt der Tunnelluft an dem giftigen CO 0,5 ‰ nicht überschreitet? (Die kritische Grenze der Gefährlichkeit ist 0,8 ‰ CO-Gehalt der Luft.) Wie groß ist auf Grund des Resultats die Lüftungswindgeschwindigkeit durch die beiden Tunnelausgänge? Wie lange dauert es, bis beim Versagen der Ventilation der CO-Gehalt in dem ursprünglich CO-freien Tunnel zur kritischen Grenze von 0,8 ‰ ansteigt?

Lösung 16. Ein Kraftwagen braucht zur Fahrt durch den Tunnel 12 · 12/100 = 1,44 lit Benzin. 1000 Kraftwagen benötigen also 1440 lit oder 1440 · 0,740 = 1065 kg Benzin pro Stunde.

$$\text{Kohlenstoffgehalt von 1065 kg Benzin} = 1065 \cdot 85{,}7/100\ \text{kg} = \frac{1065 \cdot 85{,}7}{12 \cdot 100}\ \text{kmol}.$$

Diese verbrennen zu

$$\frac{1065 \cdot 85{,}7}{12 \cdot 100} \cdot 22{,}4\ \text{Nm}^3\ CO_2 + CO.$$

Hiervon ist gemäß der Zusammensetzung des Auspuffgases

$$\frac{5}{5+10} = \frac{1}{3}\ \text{CO-Gas},$$

also beträgt die CO-Produktion im Tunnel

$$= \frac{1065 \cdot 85{,}7 \cdot 22{,}4}{12 \cdot 100 \cdot 3} = \mathbf{568{,}5\ Nm^3\ CO/h}.$$

Im Gleichgewicht, d.h. wenn die Tunnelluft 0,5 ‰ CO enthält, muß eine der CO-Produktion gleiche Menge CO in Form von 0,5 ‰ CO enthaltender Luft aus dem Tunnel herausgespült werden.

Ist x diese Menge Spülluft in Nm^3/Stunde, so hat man im Gleichgewicht:

$$x \cdot 5/10000 = 568{,}5, \quad \mathbf{x = 113{,}7 \cdot 10^4\ Nm^3}\ \text{Luft pro Stunde}.$$

Dies ist die nötige Lüftungsleistung der Ventilatoren im Tunnel. Da der Querschnitt des Tunnels 38 m^2 ist, bedeutet dies eine Geschwindigkeit des Lüftungswindes von

$$\frac{113{,}7 \cdot 10^4}{38}\ \text{m/h} \quad \text{oder} \quad \frac{113{,}7 \cdot 10^4}{38 \cdot 3600}\ \text{m/sec} = 8{,}31\ \text{m/sec}.$$

Diese verteilt sich auf die beiden Tunnelausgänge mit je 8,31/2 = **4,155 m/sec** Lüftungsgeschwindigkeit. Es entspricht dies einer durchschnittlichen Windgeschwindigkeit in Europa.

Der gesamte Rauminhalt des Tunnels beträgt 12000 · 38 m^3. Wenn die kritische Grenze von 8 ‰ CO erreicht ist, sind darin 12000 · 38 · 8/10000 = 365 m^3 CO enthalten. Da in 60 min 568,5 Nm^3 CO produziert werden, wird unter Normalbedingungen (0°, 760 mm) der Tunnel in

$$\frac{365 \cdot 60}{568{,}5} = \mathbf{39\ min}$$

bis zur kritischen Grenze mit CO angefüllt sein. Bei anderen Temperatur- und Druckverhältnissen müssen die 568,5 Nm^3 noch nach der Gasgleichung (1) entsprechend umgerechnet werden.

B e m e r k u n g: Die Rechnungen zeigen klar die Gefährlichkeit des CO in den Auspuffgasen im Hinblick auf seine große Giftigkeit. Daher ist es auch äußerst gefährlich, in einer geschlossenen Garage einen Benzin(Otto)-Motor weiterlaufen zu lassen, da in kurzer Zeit der CO-Gehalt der Luft in der Garage die kritische Grenze überschritten hat. Im Leerlauf steigt das Verhältnis des CO-Gehaltes zum CO_2-Gehalt der Auspuffgase zudem noch von 1 bis 5% CO : 10 bis 13% CO_2 bei Belastung auf 7 bis 8% CO : 9 bis 10% CO_2 bei Leerlauf an. Bei Dieselmotoren andererseits ist der CO-Gehalt der Auspuffgase nur gering (0,1 bis 0,2%).

CO_2 ist wesentlich weniger giftig. Die kritische Grenze liegt bei 3 Vol.-% CO_2 in der Luft, so daß bei der obigen Rechnung die CO_2-Produktion unberücksichtigt bleiben kann. Dagegen sind ähnliche Rechnungen wie die obigen mit CO_2 bei der Frage der Lüftung z. B. von Luftschutzkellern anzustellen, im Hinblick darauf, daß ein Mensch durchschnittlich 0,4 Liter CO_2 je Minute ausatmet. Insbesondere ist zu beachten, daß mit Rücksicht auf die angegebene kritische Grenze von 3% CO_2 in der Luft die Atmungsluft schon völlig „verbraucht" ist infolge des Anwachsens des CO_2-Gehaltes, wenn an und für sich noch reichlich Sauerstoff zum Atmen in der Luft vorhanden ist.

Die praktische Erfahrung zeigt, daß man als kritische Grenze des CO-Gehaltes nicht 0,8‰, sondern 0,4‰ annehmen muß wegen der Rauchbestandteile der Auspuffgase, die die Sicht wesentlich vermindern und ein Brennen der Augen verursachen. Diese Umstände lassen es auch angezeigt erscheinen, daß man sich an Stelle der Längslüftung der teueren, aber sicheren Querlüftung bedient mit Hilfe von zwei dem Tunnel parallel liegenden Lüftungskanälen und geeigneten Querverbindungen.

II

Gas-Dissoziation

Der Dissoziationsgrad α ist der Bruchteil der Molekeln, die unter den gegebenen Bedingungen dissoziiert sind.

$1-\alpha$ ist der Bruchteil der undissoziierten Molekeln.

Ist n_0 die Gesamtmenge der Mole (vor der Dissoziation) und zerfällt ein derartiges Mol in ν Bruchstücke, so beträgt die Molmenge der Dissoziationsprodukte:

$$n_0 \nu \alpha , \tag{15}$$

und die Gesamtmenge der Mole nach der Dissoziation:

$$n = n_0(1-\alpha) + n_0 \nu \alpha = n_0[1+\alpha(\nu-1)] . \tag{16}$$

Das Gasgesetz bei Vorhandensein von Dissoziation lautet:

$$p V = n_0[1+\alpha(\nu-1)] R T = n R T . \tag{17}$$

Der Vergleich von Gl. (17) mit Gl. (2) und (8) ergibt bei konstantem Druck für das Verhältnis

$$\left.\begin{aligned} \frac{\text{Dichte nach der Dissoziation}}{\text{Dichte vor der Dissoziation}} &= \varrho/\varrho_0 = V_0/V = n_0/n \\ &= \overline{M}/M_0 = 1/[1+\alpha(\nu-1)]; \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

also

$$\alpha = \frac{\varrho_0 - \varrho}{\varrho(\nu-1)} = \frac{M_0 - \overline{M}}{\overline{M}(\nu-1)} . \tag{19}$$

Nach Gl. (18) kann man das mittlere oder scheinbare Molgewicht $\overline{M}$ aus dem Molgewicht M_0 der undissoziierten Substanz und dem Dissoziationsgrad α bestimmen.

*Aufgabe 17

Dampfdichtemessungen ergaben, daß bei $p = 1$ Atm Druck und bei der abs Temperatur $T = 800°$ K Propan infolge seiner teilweisen Dehydrierung zu Propylen ein scheinbares Molgewicht von 34,3 besitzt. Berechne den Dissoziationsgrad α und die Partialdrucke von Propan, Propylen und Wasserstoff in dem Gemisch.

Lösung 17. Molgewicht von Propan (C_3H_8): $M_0 = 44{,}1$. Die Dehydrierungsgleichung lautet: $C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$; die Zahl der Bruchstücke bei der Dissoziation ist also $\varepsilon = 2$. Daher nach Gl. (19):

$$\alpha = \frac{44{,}1 - 34{,}3}{34{,}3} = \mathbf{0{,}286}, \quad \text{also} \quad \mathbf{28{,}6\,\%\ Dissoziation} . \tag{a}$$

Nach Gl. (10) ist das Verhältnis

$$\frac{\text{Partialdruck}\ p_i}{\text{Gesamtdruck}\ p} = \frac{n_i}{n}. \tag{b}$$

Der Gesamtdruck ist $p = 1$ Atm, die Menge der undissoziierten Propanmole nach Gl. (16): $n_{\text{Propan}} = n_0\,(1-\alpha) = n_0 \cdot 0{,}714$, die Menge der Wasserstoffmole $n_{H2} = n_0\alpha = n_0 \cdot 0{,}286$, und ebenso ist die Menge der Propylenmole $n_{\text{Propylen}} = n_0 \cdot 0{,}286$ und die Gesamtmenge der Mole in der Mischung nach Gl. (16)

$$n = n_0\,[1 + \alpha(\nu - 1)] = n_0\,(1+\alpha) = n_0 \cdot 1{,}286. \tag{c}$$

Setzt man die Ausdrücke unter (c) in (b) ein, so erhält man für den Partialdruck des unzersetzten Propans:

$$p_{\text{Propan}} = \frac{p\,n_0\,(1-\alpha)}{n_0\,(1+\alpha)} = \frac{1 \cdot 0{,}714}{1{,}286} = \mathbf{0{,}555\ Atm}, \tag{d}$$

$$p_{H_2} = p_{\text{Propylen}} = \frac{p\,n_0\alpha}{n_0\,(1+\alpha)} = \frac{1 \cdot 0{,}286}{1{,}286} = \mathbf{0{,}2225\ Atm}. \tag{e}$$

$$\text{Gesamtdruck}\ p = p_{\text{Propan}} + p_{\text{Propylen}} + p_{H_2} = 0{,}555 + 0{,}2225 + 0{,}2225 = 1{,}000\ \text{Atm}.$$

Bemerkung: Es sei besonders darauf hingewiesen, daß bei der Berechnung der Partialdrucke dissoziierter Gase im Hinblick auf (b) in den Formeln (d) und (e) im Nenner der Ausdruck $n_0\,(1+\alpha)$, bzw. allgemein der Ausdruck $n_0\,[1 + \alpha(\nu - 1)]$ und nicht etwa n_0 steht.

*Aufgabe 18

Gleichgewichtsmessungen ergaben, daß Kohlendioxyd bei einer Temperatur von 3000° K und bei einem Druck von $p = 10$ Atm zu 24,4% in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfallen ist. Berechne das scheinbare Molekulargewicht des Kohlendioxyds und die Partialdrucke der Mischungskomponenten unter diesen Bedingungen.

Lösung 18. Die Dissoziationsgleichung für Kohlendioxyd ($M_0 = 44$) lautet: $CO_2 = CO + {}^1/_2 O_2$. Der Dissoziationsgrad ist $\alpha = 0{,}244$. Aus der Dissoziationsgleichung erkennt man, daß die Zahl der Bruchstücke $\nu = 3/2$ ist.

Hieraus folgen für das scheinbare Molekulargewicht nach Gl. (18):

$$\overline{M} = M_0/(1 + \alpha/2) = 44/(1 + 0{,}122) = \mathbf{39{,}2}. \tag{a}$$

Nach Gl. (10) ist das Verhältnis:

$$\frac{\text{Partialdruck}\ p_i}{\text{Gesamtdruck}\ p} = \frac{n_i}{n}. \tag{b}$$

Der Gesamtdruck ist $p = 10$ Atm, die Menge der undissoziierten CO_2-Mole nach Gl. (16): $n_{CO_2} = n_0(1-\alpha) = n_0 \cdot 0{,}756$, die Menge der CO-Mole: $n_{CO} = n_0\alpha = n_0 \cdot 0{,}244$, die Menge der O_2-Mole: $n_{O_2} = n_0 \cdot {}^1/_2\,\alpha = n_0 \cdot 0{,}122$ und die Gesamtmenge der Mole somit $n = n_0\,[1 + \alpha(1{,}5 - 1)] = n_0 \cdot 1{,}122$. Unter Einsetzung dieser Werte in (b) erhält man für die entsprechenden Partialdrucke:

$$p_{CO_2} = \frac{p\,n_0\,(1-\alpha)}{n_0\,(1+\alpha/2)} = \frac{10 \cdot 0{,}756}{1{,}122} = \mathbf{6{,}74_5\ Atm},$$

$$p_{CO} = \frac{p\,n_0\alpha}{n_0\,(1+\alpha/2)} = \frac{10 \cdot 0{,}244}{1{,}122} = \mathbf{2{,}17\ Atm},$$

$$p_{O_2} = \frac{p\,n_0 \cdot \alpha/2}{n_0\,(1+\alpha/2)} = \frac{10 \cdot 0{,}122}{1{,}122} = \mathbf{1{,}08_5\ Atm},$$

$$p = 6{,}74_5 + 2{,}17 + 1{,}08_5 = 10{,}00\ \text{Atm}.$$

*Aufgabe 19

Ein Einschmelzrohr von $V = 120\ \text{cm}^3$ Inhalt soll zur Oxydation einer organischen Verbindung mit reiner Salpetersäure (Dichte $\varrho_4^{20} = 1{,}5\ \text{g/cm}^3$) auf 300° C erhitzt werden. Wieviel cm³ Salpetersäure darf man maximal einfüllen, wenn der Druck im Einschmelzrohr $p = 50$ Atm nicht überschreiten soll und wenn man sicherheitshalber die größtmögliche Dissoziation der Salpetersäure in ihre Bestandteile bei dieser Temperatur und der entsprechenden Reaktion in Betracht zieht; vgl. auch Aufgabe 7.

Lösung 19. Bei dieser Betrachtung muß man die Dissoziation der Salpetersäure nach der Gleichung: $2\,HNO_3 = H_2O + N_2 + 5\,O$ in Betracht ziehen (nicht etwa $\frac{5}{2}\,O_2$!), mit Rücksicht darauf, daß der Sauerstoff bei der Oxydation der mit eingeschlossenen organischen Verbindung Wasserstoff zu Wasserdampf und im ungünstigsten Fall Kohlenstoff zu Kohlenmonoxyd umsetzt, wobei jeweils eine Gasmolekel H_2O bzw. CO pro O-Atom entsteht. Bei 300°C ist der Zerfall der Salpetersäure vollkommen. Somit hat man anzunehmen, daß unter den gegebenen Bedingungen 2 Mole HNO_3 in 7 Bruchteile, also 1 Mol in 7/2 Bruchteile zerfallen. In Gl. (17) ist demnach $\nu = 3{,}5$ zu setzen. $p = 50$ Atm, $V = 120\ \text{cm}^3$, $T = 300 + 273 = 573\ °\text{K}$, $R = 82\ \text{cm}^3\ \text{Atm/(grad mol)}$ (vgl. S. 1). Das Molgewicht der Salpetersäure ist $M = 63$.

Setzt man die obigen Daten in Gl. (17) ein, so erhält man:

$$n_0 = G/M = G/63 = \frac{50 \cdot 120}{3{,}5 \cdot 82 \cdot 573}\ \text{mol}\,; \quad G = 2{,}3\ \text{g}; \quad \text{Volumen} = \frac{G}{\varrho_4^{20}} = \frac{2{,}3}{1{,}5} = \mathbf{1{,}53\ cm^3}.$$

Man füllt also höchstens 1,53 cm³ reine Salpetersäure in das Einschmelzrohr ein.

Bemerkung: Überlegungen wie in dieser Aufgabe 19 und in Aufgabe 7 muß man stets bei Reaktionen im Einschmelzrohr oder im Autoklaven anstellen. Die obige Überlegung spielt eine Rolle bei der Halogen- und bei der Schwefelbestimmung nach *Carius*. Daselbst besteht in der Tat eine Vorschrift, daß man 1 bis 1,5 cm³ reine konz. Salpetersäure ins Einschmelzrohr einfüllt.

Im Hinblick auf die Ausführungen bei der Aufgabe 7 (Bemerkung) wurde der Partialdruck der Luft im Einschmelzrohr als belanglos (etwa 2 Atm) nicht berücksichtigt.

III

Reale Gase und Flüssigkeiten

Die Zustandsgleichung für reale Gase und Flüssigkeiten von *van der Waals* lautet:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T, \quad v = \frac{V}{n} = \text{Molvolumen}\,. \tag{20}$$

Bei relativ geringen Drucken, also für $v \gg b$ geht Gl. (20) über in:

$$p\,v = R\,T\,(1 + B/v) = R\,T + B\,p \quad \text{mit} \quad B = b - \frac{a}{R\,T}\,. \tag{21}$$

B heißt auch zweiter Virialkoeffizient. Für $B = 0$ ist

$$T_{\mathrm{B}} = \frac{a}{b\,R}\,, \tag{22}$$

der *Boyle*-Punkt, d.h. die ausgezeichnete Temperatur, bei der die ideale Gasgleichung bis zu hohen Drucken anwendbar ist.

Bei sehr verdünnten Gasen mit kleinen Drucken und großem Molvolumen gehen Gl. (21) und Gl. (20) in die Gl. (2) für ideale Gase über. Umgekehrt muß bei höheren Drucken allgemein die ideale Gasgleichung durch eine Zustandsgleichung von der Form Gl. (21) und Gl. (20) ersetzt werden, um so eher, je größer die Moleküle und je stärker die gegenseitigen Anziehungskräfte sind, also insbesondere beim Vorhandensein von Dipolen und Quadrupolen.

a und b sind individuelle Konstanten, die für jeden Stoff empirisch bestimmt werden müssen. Nach der *van der Waals*schen Gleichung hängen diese Konstanten mit den kritischen Zustandsgrößen p_{k}, v_{k} und T_{k} folgendermaßen zusammen:

$$a = 3\,p_{\mathrm{k}}\,v_{\mathrm{k}}^2 = \frac{27\,R^2\,T_{\mathrm{k}}^2}{64\,p_{\mathrm{k}}}\,, \quad b = v_{\mathrm{k}}/3 = \frac{R\,T_{\mathrm{k}}}{8\,p_{\mathrm{k}}}\,, \tag{23}$$

$$v_{\mathrm{k}} = 3\,b\,, \quad p_{\mathrm{k}} = \frac{a}{27\,b^2}\,, \quad T_{\mathrm{k}} = \frac{8\,a}{27\,b\,R}\,, \tag{24}$$

$$b = 4 \cdot \text{Eigenvolumen eines Mols} = 4\,\pi \cdot N_{\mathrm{L}} \cdot 4\,r_{\mathrm{M}}^3/3\,, \tag{25}$$

r_{M} = Molekülradius; N_{L} = *Loschmidt*sche Konstante, vgl. S. 24.

b ist nach Gl. (25) ein Maß für das Eigenvolumen der Molekeln und steigt mit wachsender Molekelgröße monoton an. a ist ein Maß für die zwischenmolekularen Anziehungskräfte; es steigt im großen und ganzen ebenfalls mit wachsender Molekelgröße an, hat aber aus der Reihe fallende abnorm hohe Werte bei Dipol- und Quadrupolsubstanzen mit starken Anziehungskräften.

Wie Gl. (20–22) zeigen, sind a und b keine dimensionslosen Zahlen; ihre Werte richten sich daher – wie der Wert der Gaskonstanten R – nach den für die Gasgleichung gewählten Maßeinheiten:

Wird die *van der Waals*sche Gleichung (20) für ein Gramm-Mol angesetzt ($n = 1$ mol), mit p in Atm und v in cm³/mol, so hat

$$b \text{ die Dimension } \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right] \text{ und } a \text{ die Dimension } \left[\frac{\text{cm}^6\,\text{Atm}}{\text{mol}^2}\right]. \tag{26}$$

Setzt man die Gl. (20) für n Gramm-Mole an, so hat man (nach Multiplikation mit n):

$$\left(p + \frac{a\,n^2}{(n\,v)^2}\right)(n\,v - n\,b) = n\,R\,T = \left(p + \frac{a'}{V^2}\right)(V - b') = R'\,T \tag{27}$$

mit $V = n\,v\,[\text{cm}^3]$; $a' = n^2 a\,[\text{cm}^6\,\text{Atm}]$; $b' = n\,b\,[\text{cm}^3]$; $R' = n\,R\left[\frac{\text{cm}^3\,\text{Atm}}{\text{grad}}\right]$.

Wird die *van der Waals*sche Gleichung für einen Normalkubikzentimeter (1 Ncm³; vgl. S. 1), also $n_0 = 1/22415$ mol, angesetzt, so gilt nach Gl. (27) für die Konstanten a^*, b^*, R^*:

$$\left.\begin{aligned} a^* &= n_0^2\,a = 1{,}99\cdot 10^{-9}\cdot a = \frac{a}{5{,}03\cdot 10^8}\,[\text{cm}^6\,\text{Atm}]\,,\\ b^* &= n_0\,b = 4{,}46\cdot 10^{-5}\cdot b = \frac{b}{2{,}24\cdot 10^4}\,[\text{cm}^3]\,,\\ R^* &= n_0\,R = 82{,}06/22415 = 3{,}661\cdot 10^{-3}\,\frac{\text{cm}^3\,\text{Atm}}{\text{grad}}\,. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Mißt man in Gl. (20) und Gl. (27) das Volumen v, bzw. V, in Liter, nicht in cm³, so sind die Konstanten a und a' mit 10^{-6}, die Konstanten b und b' mit 10^{-3} zu multiplizieren, und ist $R = 0{,}08206\,\frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}$ zu setzen mit $a\left[\frac{\text{lit}^2\,\text{Atm}}{\text{mol}^2}\right]$, a' [lit² Atm], $b\left[\frac{\text{lit}}{\text{mol}}\right]$ und b' [lit]. (29)

Aufgabe 20

Prüfe die Richtigkeit der Dimensionsgleichung für die Formel der *Boyle*-Temperatur Gl. (22).

Lösung 20. Die Formel Gl. (22) lautet: $T_B = a/bR$. Die Dimensionen von a und von b sind unter Gl. (26), die Dimension von R unter Gl. (4) angegeben. Somit wird auf Grund von Gl. (22) die Dimensionsgleichung:

$$[\text{grad}] = \frac{\left[\frac{\text{cm}^6\,\text{Atm}}{\text{mol}^2}\right]}{\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right]\cdot\left[\frac{\text{cm}^3\,\text{Atm}}{\text{grad mol}}\right]}.$$ Die rechte Seite, gekürzt, gibt in der Tat [grad].

Bemerkung: Die Erfüllung der Dimensionsgleichung ist ein wichtiges, notwendiges, wenn auch nicht hinreichendes Kriterium für Richtigkeit einer Gleichung. Bei der Aufstellung und Ableitung von Formeln ist es daher stets ratsam, die Ergebnisse und Zwischenergebnisse durch Ansatz der Dimensionsgleichung auf ihre Richtigkeit zu überprüfen.

*Aufgabe 21

Die kritische Temperatur von Propan ist $\vartheta_k = 96{,}8\,°$C, der kritische Druck $p_k = 42{,}0$ Atm. Berechne die *van der Waals*schen Konstanten a und b und den *Boyle*punkt T_B.

Lösung 21. Für ein Gramm-Mol und bei Messung des Drucks in Atm und des Volumens in cm³ gilt gemäß Gl. (23) für a und b mit $R = 82{,}06 \frac{\text{cm}^3\,\text{Atm}}{\text{grad mol}}$:

$$\boldsymbol{a} = \frac{27 \cdot 82{,}06^2 \cdot T_k^2}{64 \cdot p_k} = 2841 \cdot T_k^2/p_k = \frac{2841 \cdot (273{,}2 + 96{,}8)^2}{42} = \mathbf{9{,}25 \cdot 10^6 \frac{cm^6\,Atm}{mol^2}}\,.$$

$$\boldsymbol{b} = \frac{82{,}06 \cdot (273{,}2 + 96{,}8)}{8 \cdot 42} = \mathbf{90{,}4 \frac{cm^3}{mol}}\,.$$

Die *Boyle*-Temperatur T_B wird nach Gl. (22):

$$\boldsymbol{T_B} = \frac{9{,}25 \cdot 10^6}{90{,}4 \cdot 82{,}06} = \mathbf{1247\,°K} \quad \text{bzw.} \quad \boldsymbol{\vartheta_B} = \mathbf{974\,°C}\,.$$

Bemerkung: Verwendet man die *van der Waals*sche Gleichung für ein Gramm-Mol, aber in Liter-Atm., so werden die *van der Waals*schen Konstanten nach Gl.(29): $a = (9{,}25 \cdot 10^6) \cdot 10^{-6} = 9{,}25$ lit² Atm mol⁻² und $b = 90{,}4 \cdot 10^{-3} = 0{,}0904$ lit mol^{-1} mit $R = 0{,}082$ lit Atm/(grad mol). Verwendet man die *van der Waals*sche Gleichung für 1 Ncm³, so werden die *van der Waals*schen Konstanten a^* und b^* nach Gl. (28): $a^* = (9{,}25 \cdot 10^6) \cdot 1{,}99 \cdot 10^{-9} = 0{,}01841$ cm⁶ Atm und $b^* = 90{,}4 \cdot 4{,}46 \cdot 10^{-5} = 0{,}004033$ cm³, mit $R^* = 3{,}661 \cdot 10^{-3}$ cm³ Atm grad^{-1}. In der Fachliteratur werden oft a^* und b^* für 1 Ncm³ angegeben; man kann natürlich damit ebenfalls die *Boyle*-Temperatur nach Gl. (22) ausrechnen, man darf nur nicht übersehen, daß man an Stelle von R^* den Wert $n_0 R = R^*$ einzusetzen hat, also

$$T_B = \frac{0{,}01841}{0{,}004033 \cdot 3{,}661 \cdot 10^{-3}} = 1247°\,K\,.$$

*Aufgabe 22

In welchem Druckgebiet überschreiten die Abweichungen vom idealen Gaszustand für Propan 1% und 5%: 1. bei der *Boyle*-Temperatur, 2. bei 100°C, auf Grund der *van der Waals*schen Gleichung? Daten für Propan, vgl. Aufgabe 21.

Lösung 22. Man kann die *van der Waals*sche Gleichung (20) leicht umformen in:

$$p = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{oder} \quad p\,v = \frac{R\,T\,v}{v - b} - \frac{a}{v}\,. \tag{a}$$

Da nach der idealen Gasgleichung (1): $(pv)_{\text{ideal}} = R\,T$ ist, so hat man für die relative Abweichung vom idealen Gaszustand:

$$\frac{p\,v - (p\,v)_{\text{ideal}}}{(p\,v)_{\text{ideal}}} = \frac{b}{v - b} - \frac{a}{R\,T\,v}\,. \tag{b}$$

Man sucht zweckmäßigerweise zuerst durch Probieren mit (b) durch Eingabelung den Bereich von v, für den die Abweichungen den gefragten Betrag überschreiten, wobei man am einfachsten in Literatmosphären und pro Mol rechnet wegen der Handlichkeit der Zahlen[1]). Sodann ergibt sich nach (a) der zugehörige und gewünschte Druckbereich. Die Werte für die Konstanten a und b sind unter der Aufgabe 21 errechnet worden, ebenso die *Boyle*-Temperatur für Propan:

$$a = 9{,}25 \frac{\text{lit}^2\,\text{Atm}}{\text{mol}^2}, \quad b = 0{,}0904 \frac{\text{lit}}{\text{mol}} \quad \text{mit} \quad R = 0{,}082 \frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}, \quad T_B = 1247\,°\text{K}\,. \tag{c}$$

Für $T_B = 1247$ °K wird $R\,T_B = (p\,v)_{\text{ideal}} = 0{,}082 \cdot 1247 = 102{,}2$ lit Atm mol^{-1}.

[1]) Natürlich kann man auch (b) nach Umformung als quadratische Gleichung nach v auflösen.

Ein Probeversuch mit Einsetzen von $v = 1$ in (b) ergibt:

$$\frac{0{,}0904}{1 - 0{,}0904} - \frac{9{,}25}{1 \cdot 102{,}2} = 0{,}90\,\%,$$

also noch etwas unterhalb der geforderten Grenze. Nimmt man $v = 0{,}9$, so erhält man durch Einsetzen in (b) 1,12%, also etwas überhalb der geforderten Grenze. Man hat also den gesuchten Wert eingegabelt, er muß etwa bei $v = 0{,}95$ liegen. In der Tat lit mol^{-1} ergibt Einsetzen dieses Wertes in (b) gerade + 1,0%. Ebenso gabelt man für die 5%-Grenze den Wert für v zwischen $v = 0{,}5$ mit 4,0% und $v = 0{,}4$ mit 6,6% ein; der richtige Wert liegt also in der Nähe von $v = 0{,}45$. In der Tat erhält man mit $v = 0{,}45$ lit mol^{-1} durch Einsetzen in (b):

$$\frac{0{,}094}{0{,}45 - 0{,}0904} - \frac{9{,}25}{0{,}45 \cdot 102{,}2} = +\,5{,}0\,\%.$$

Setzt man die beiden für v gefundenen Werte zur Errechnung von p in (a) ein, so findet man:

$$p = \frac{102{,}2}{0{,}95 - 0{,}0904} - \frac{9{,}25}{(0{,}95)^2} = \mathbf{108{,}7\ Atm\ für\ die\ 1\%\text{-}Grenze}$$

der Abweichung vom idealen Gasdruck, der $RT_B/v = 102{,}2/0{,}95 = 107{,}7$ Atm beträgt.

Ebenso findet man für die **5%-Grenze** durch Einsetzen von $v = 0{,}45$ in lit mol^{-1} (a):

$$p = \frac{102{,}2}{0{,}45 - 0{,}0904} - \frac{9{,}25}{(0{,}45)^2} = \mathbf{238{,}5\ Atm}.$$

Der ideale Gasdruck würde $102{,}2/0{,}45 = 227{,}3$ Atm betragen.

In der gleichen Weise behandelt man die Aufgabe für die Temperatur 100° C, also $T = 373°$ K, wofür $RT = 30{,}6$ lit Atm mol^{-1} wird.

Durch Probieren findet man, daß $v = 20$ lit mol^{-1} etwa die Grenze für die 1%-Abweichung gibt:

$$\frac{0{,}0904}{20 - 0{,}0904} - \frac{9{,}25}{30{,}6 \cdot 20} = -1{,}06\,\%.$$

Die 5%-Grenze kann man durch Probieren zwischen $v = 4$ und $v = 4{,}5$ eingabeln und findet etwa $v = 4{,}2$ lit mol^{-1}.

$$\frac{0{,}0904}{4{,}2 - 0{,}0904} - \frac{9{,}25}{30{,}6 \cdot 4{,}2} = -5{,}0\,\%.$$

Für die zugehörigen Drucke findet man analog wie oben:

$$p = \frac{30{,}6}{20 - 0{,}0904} - \frac{9{,}25}{20^2} = \mathbf{1{,}51\ Atm\ für\ die\ 1\%\text{-}Grenze;}$$

der ideale Gasdruck wäre $30{,}6/20 = 1{,}53$ Atm.

$$p = \frac{30{,}6}{4{,}2 - 0{,}0904} - \frac{9{,}25}{4{,}2^2} = \mathbf{6{,}92\ Atm\ für\ die\ 5\%\text{-}Grenze;}$$

der ideale Gasdruck wäre $30{,}6/4{,}2 = 7{,}28$ Atm.

Bemerkung: An diesem Rechenbeispiel erkennt man deutlich die besondere Bedeutung der *Boyle*-Temperatur. In der Umgegend dieser Temperatur verhält sich das reale Gas bis zu sehr hohen Drucken praktisch wie ein ideales Gas, weil die in dem Glied b verkörperten Abstoßungskräfte den in a/v^2 enthaltenen Anziehungskräften gerade die Waage halten. Man beachte den Unterschied zwischen den Bedingungen beim *Boyle*-Punkt einerseits — hier machen erst bei einem

Druck von 238,5 Atm die Abweichungen vom idealen Gaszustand mehr als 5% und erst bei einem Druck von 108,7 Atm mehr als 1% aus —; andererseits betragen die Abweichungen vom idealen Gaszustand bei einer Temperatur von 100°C, also wenig oberhalb der kritischen Temperatur von Propan ($\vartheta_k = 96{,}8°C$), schon 1% bei einem Druck von 1,51 Atm und 5% bei einem Druck von 7 Atm.

*Aufgabe 23

In einen 20 Liter-Autoklaven werden für einen Isomerisierungsversuch bei 17°C 2,0 kg flüssiges Cyclohexan, C_6H_{12}, eingefüllt und darauf 200 Atm Wasserstoff gepreßt. Nach Verschluß wird der Autoklav auf 408°C erhitzt (Isomerisierung zu Methylcyclopentan). Wie hoch sind bei dieser Temperatur die Partialdrucke der Komponenten und der Gesamtdruck?

Dichte von C_6H_{12} (flüssig) $\varrho_{C_6H_{12}} = 0{,}7791$ kg/lit. *Van der Waals*sche Konstanten von C_6H_{12} (für 1 Ncm³, p in Atm): $a^* = 0{,}04347\ \text{cm}^6\ \text{Atm}$; $b^* = 0{,}006\,359\ \text{cm}^3$. Wasserstoff kann als ideales Gas betrachtet werden; Gaskonstante $R = 0{,}08\,206\ \frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}$.

Lösung 23. Der Partialdruck von H_2, der bei dieser Reaktion nicht verbraucht wird, errechnet sich nach der Gasgleichung (1) zu:

$$p_{H_2} = \frac{p_{0\,H_2} V_0 T_1}{T_0 V_1}, \tag{a}$$

mit $p_{0H_2} = 200$ Atm; $V_1 = 20$ lit; $V_0 = 20 - 2{,}0/0{,}7791 = 17{,}4$ lit;
$T_1 = 681°$ K; $T_0 = 290°$ K,

also

$$\boldsymbol{p_{H_2}} = \frac{200 \cdot 17{,}4 \cdot 681}{20 \cdot 290} = \mathbf{409\ Atm}. \tag{b}$$

Der Partialdruck von Cyclohexan $p_{C_6H_{12}}$ wird nach Gl. (27) berechnet, unter Berücksichtigung von Gl. (28) und (29), da a^* und b^* gegeben ist, das Volumen in Liter gemessen wird und die Molmenge

$$n = G/M = \frac{2000}{84{,}15}\ \text{mol beträgt.} \tag{c}$$

Nach Gl. (27), (28) und (29) ist:

$$\frac{a'}{V_1^2} = \frac{a^* n^2 \cdot 5{,}03 \cdot 10^8 \cdot 10^{-6}}{V_1^2} = \frac{0{,}04347 \cdot \left(\frac{2000}{84{,}15}\right)^2 \cdot 5{,}03 \cdot 10^8 \cdot 10^{-6}}{20^2} = 30{,}89\ \text{Atm}, \tag{d}$$

$$b' = b^* n \cdot 2{,}24 \cdot 10^4 \cdot 10^{-3} = 0{,}006359 \cdot \frac{2000}{84{,}15} \cdot 2{,}24 \cdot 10^4 \cdot 10^{-3} = 3{,}38\ \text{lit}, \tag{e}$$

$$R' T_1 = n R T_1 = 0{,}08206\ \frac{2000}{84{,}15} \cdot 681 = 1329\ \text{lit Atm}. \tag{f}$$

Somit nach Gl. (27):

$$(p_{C_6H_{12}} + 30{,}89)(20 - 3{,}38) = 1329\ \text{lit Atm} \qquad \boldsymbol{p_{C_6H_{12}}} = \mathbf{49\ Atm};$$

$$\text{Gesamtdruck } \boldsymbol{p} = p_{H_2} + p_{C_6H_{12}} = 409 + 49 = \mathbf{458\ Atm}.$$

*Aufgabe 24

Für einen Hydrierungsversuch soll in einem 5-Liter-Autoklaven bei 327°C ein Partialdruck von Benzol $p_{C_6H_6} = 40$ Atm eingestellt werden. Wieviel Gramm Benzol

muß man zu diesem Zweck in den Autoklaven einfüllen? *Van der Waals*sche Konstanten für Benzol (für 1 Ncm^3; p in Atm):

$$a^* = 0{,}03588\,\text{Atm cm}^6;\quad b^* = 0{,}005150\,\text{cm}^3;\quad R = 0{,}08206\,\frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}\,.$$

Lösung 24. Nach Gl. (28) und (29) wird, wenn man V in Liter mißt:

$$\left.\begin{aligned} a/V^2 &= 5{,}03\cdot 10^8\cdot 10^{-6}\cdot 0{,}03588/25 = 0{,}722\,\text{Atm mol}^{-2}, \\ b &= 2{,}24\cdot 10^4\cdot 10^{-3}\cdot 0{,}005150 = 0{,}1153\,\text{lit mol}^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{a}$$

Mit

$$p = 40\,\text{Atm}\,,\quad V = 5\,\text{lit}\quad \text{und}\quad T = 327 + 273 = 600^\circ\,\text{K}\,,$$

$R\,T = 49{,}236$ lit Atm mol^{-1} lautet Gl. (27):

$$(40 + 0{,}722\,n^2)\,(5 - 0{,}115\,n) - 49{,}2\,n = 0\,. \tag{b}$$

Diese Gleichung 3. Grades löst man am besten graphisch, indem man die linke Seite der Gleichung y setzt, y als Funktion von n für eine Anzahl geeigneter numerischer Werte von n auf Millimeterpapier aufträgt und den Schnitt der Kurve mit der positiven Abszisse ($y = 0$) als Lösung n der Gl. (b) ermittelt. Als erste Näherung nimmt man das n, das man mit Hilfe der idealen Gasgleichung (2) erhält, also mit:

$$p\,V = n\,R\,T;\quad n = \frac{40\cdot 5}{49{,}2} \approx 4\,;$$

dieser Wert ist sicher zu niedrig. Einsetzen in (b) ergibt für

$$\begin{array}{llll} n = 4 & y = +37{,}2 & & \\ n = 5 & y = +11{,}0 & n = 5{,}5 & y = -0{,}6 \\ n = 6 & y = -10{,}7 & n = 5{,}4 & y = +1{,}8 \end{array}$$

$$\text{also intrapoliert } \boldsymbol{n = 5{,}47_5\,\text{mol}}\,. \tag{c}$$

Somit für die Masse von Benzol

$$\boldsymbol{G} = M\,n = 78{,}11\cdot 5{,}47_5 = \mathbf{428\,g}\,.$$

IV

Kinetische Theorie der Gase. Effusion, Strömung, Diffusion

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen pro Mol (Molwärme) je Freiheitsgrad für ein ideales Gas beträgt:

$$c_V = \frac{R}{2}\,; \tag{30}$$

für R, die Gaskonstante [vgl. Gl. (4)], gilt:

$$R = 82{,}06\,\frac{\text{cm}^3\,\text{Atm}}{\text{grad mol}} = 8{,}31439\cdot 10^7\,\frac{\text{erg}}{\text{grad mol}} = 1{,}9865\,\frac{\text{cal}}{\text{grad mol}}\,. \tag{31}$$

Die Translationsenergie eines idealen Gases (drei Freiheitsgrade der Translationsbewegung) ist demnach:

$$U_{\text{trans}} = \frac{3}{2}\,R\,T = \frac{1}{2}\,N_{\text{L}}\,m\,\overline{w^2} = \frac{1}{2}\,M\,\overline{w^2} \tag{32}$$

N_{L} = Zahl der Molekeln pro Mol = $6{,}02368\cdot 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$; *Loschmidt*sche oder *Avogadro*sche Konstante

m = Masse einer Molekel,

M = Molgewicht,

$\overline{w^2}$ = mittleres Geschwindigkeitsquadrat der Moleküle eines Gases.

Aus Gl. (32) ergibt sich durch Umrechnung:

$$\sqrt{\overline{w^2}} = \sqrt{\frac{3\,R\,T}{M}} = 1{,}579\cdot 10^4\,\sqrt{T/M}\ [\text{cm/sec}] \tag{33}$$

$$\overline{w} = \sqrt{\frac{8\,R\,T}{\pi\,M}} = 0{,}921\,\sqrt{\overline{w^2}} = 0{,}921\,\sqrt{\frac{3\,R\,T}{M}} = 1{,}455\cdot 10^4\,\sqrt{T/M}\ [\text{cm/sec}]\,, \tag{34}$$

$\overline{w}$ = mittlere Molekelgeschwindigkeit.

Demnach verhalten sich die Quadrate der Molekelgeschwindigkeiten umgekehrt wie die Molgewichte oder umgekehrt wie die Gasdichten bei gleicher Temperatur:

$$\overline{w_1^2}/\overline{w_2^2} = M_2/M_1 = \varrho_2/\varrho_1\,. \tag{35}$$

Die Zahl der Zusammenstöße Z_{11}, die eine e i n z e l n e Partikel in einem e i n h e i t l i c h e n G a s pro Sekunde erleidet, beträgt:

$$Z_{11} = \sqrt{2}\,{}^1N\,\pi\,\sigma^2\,\overline{w} = 4\,{}^1N\,\sigma^2\,\sqrt{\frac{\pi\,R\,T}{M}} \tag{36}$$

$\sigma = 2\,r$ = Molekeldurchmesser.

Die Gesamtzahl Z der Stöße pro Sekunde und pro cm³ in einem einheitlichen Gas beträgt:

$$Z = {}^1N^2 \pi \sigma^2 \frac{\overline{w}}{\sqrt{2}} = Z_{11} \frac{{}^1N}{2} \quad \text{oder mit Gl. (34):} \; Z = 2\,{}^1N^2 \sigma^2 \left(\frac{\pi R T}{M}\right)^{1/2} \tag{37}$$

$${}^1N = \frac{n N_L}{V} = c N_L = N_L \frac{p}{R T} = \text{Zahl der Teilchen im cm}^3;$$

unter Normalbedingungen (0° C, 760 Torr; vgl. S. 1)

$${}^1N = \frac{6{,}02368 \cdot 10^{23}}{22415} = 2.686 \cdot 10^{19} \text{ Molekeln/Ncm}^3. \tag{38}$$

Die mittlere freie Weglänge $\bar{l}$ eines Molekels im idealen Gas ist:

$$\bar{l} = \frac{\text{mittlere Geschwindigkeit}}{\text{Stoßzahl/sec}} = \frac{\overline{w}}{Z_{11}} = \frac{1}{\sqrt{2}\,{}^1N \pi \sigma^2}. \tag{39}$$

Im realen Gas besteht eine Temperaturabhängigkeit:

$$\bar{l}_T = \bar{l} \frac{T}{T + C} = \frac{1}{\sqrt{2}\,{}^1N \pi \sigma_T^2} \quad \text{mit} \quad \sigma_T^2 = \sigma^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right) \tag{40}$$

C ist eine individuelle Konstante und heißt *Sutherland*sche Konstante [°K].

Die Zahl Z_{12} der Zusammenstöße, die eine einzelne Partikel eines Stoffes X_1 mit den Partikeln eines Stoffes X_2 pro Sekunde in einem Gasgemisch der Komponenten X_1 und X_2 erfährt, ist:

$$Z_{12} = {}^1N_2 \pi \sigma_{12}^2 \overline{w}_1 \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_2}} = 2\,{}^1N_2 \sigma_{12}^2 \left(\frac{2 \pi R T}{M_r}\right)^{1/2} \tag{41}$$

$$\text{mit} \quad \sigma_{12} = r_1 + r_2 \quad \text{und} \quad M_r = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \text{ (reduzierte Masse).}$$

Die Gesamtzahl Z der Stöße der Partikeln von X_1 mit den Partikeln von X_2 pro Sekunde und pro cm³ im Gasgemisch ist:

$$Z = Z_{12}\,{}^1N_1 = 2\,{}^1N_1\,{}^1N_2 \sigma_{12}^2 \left(\frac{2 \pi R T}{M_r}\right)^{1/2}. \tag{42}$$

Demnach ist die mittlere freie Weglänge $\bar{l}_1$ einer Partikel des Stoffes X_1 in einem idealen Gasgemisch der Stoffe $X_1, X_2, X_3, \ldots$:

$$\bar{l}_1 = \frac{\text{mittlere Geschwindigkeit}}{\text{Summe der Stoßzahlen/sec}} = \frac{\overline{w}_1}{Z_{11} + Z_{12} + Z_{13} + \cdots},$$

also

$$\frac{1}{\bar{l}_1} = \sqrt{2}\,{}^1N_1 \pi \sigma_1^2 + {}^1N_2 \pi \sigma_{12}^2 \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_2}} + {}^1N_3 \pi \sigma_{13}^2 \sqrt{\frac{M_1 + M_3}{M_3}} + \cdots \tag{43}$$

Für ein reales Gasgemisch müssen die Summanden von Gl. (43) noch mit den Faktoren

$$\frac{T + C_{1i}}{T} \text{ multipliziert werden, wobei } C_{11} = C_1 \text{ und } C_{1i} = \sqrt{C_1 C_i} \tag{44}$$

ist. C_i sind die *Sutherland*schen Konstanten der Stoffe X_i.

Strömungserscheinungen.

Innere Reibung der Gase. Die Reibungskraft X ist definiert durch:

$$X = \eta\, q \frac{\partial w}{\partial d}\,; \tag{45}$$

X = Reibungskraft; q = Fläche (Querschnitt) senkrecht zur Kraft- und Geschwindigkeitsrichtung; $\frac{\partial w}{\partial d}$ = Geschwindigkeitsgradient entlang der Schichtdicke d, senkrecht zur Richtung der Geschwindigkeit w.

Für den Koeffizienten η der inneren Reibung (Viskosität, Zähigkeit) liefert die kinetische Gastheorie (bei elastischen Kugeln):

$$\left.\begin{aligned} \eta &= \frac{5}{16}\,1{,}016\,\sqrt{\frac{MRT}{\pi}}\cdot\frac{1}{N_L\sigma^2} = 0{,}499\,c\,M\,\overline{w}\,\overline{l}_T = 0{,}499\cdot\frac{{}^1N}{N_L}\,\overline{w}\,\overline{l}_T M \\ &= \frac{0{,}499\,M\,w}{\sqrt{2}\,N_L\sigma_T^2\pi}\,[\text{Poise}] \quad \text{oder} \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{cm sec}}\right], \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

wo $c = {}^1N/N_L$ die Konzentration in mol/cm³ bedeutet und $\overline{w}$ durch Gl. (34), $\overline{l}_T$ und σ_T durch Gl. (40), (36) und (39) bestimmt sind.

Aus Gl. (46) folgt für die Temperaturabhängigkeit von η:

$$\eta = K\frac{T^{3/2}}{T+C} \quad (K = \text{Proportionalitätsfaktor})\,. \tag{47}$$

Da in Gl. (46) ${}^1N$ (Molekelzahl/cm³) nicht vorkommt, bzw. sich heraushebt, hängt η bei gegebener Temperatur nicht vom Druck ab. Gl. (46) dient praktisch zur Bestimmung des gaskinetischen Molekeldurchmessers σ und der *Sutherland*schen Konstanten C [in Verbindung mit Gl. (40)].

Strömung von Gasen durch kleine Öffnungen (sehr kleine Drucke). Die Zahl der Gasteilchen, die auf die Flächeneinheit (cm²) pro Sekunde auffallen, $\dot{N} = \frac{dN}{dt}$ ist:

$$\dot{N} = \frac{1}{4}\,{}^1N\,\overline{w} \quad [{}^1N\text{: siehe Gl. (38)};\ \ \overline{w}\text{: siehe Gl. (34)}]\,. \tag{48}$$

Aus Gl. (48) gewinnt man die Effusionsgeschwindigkeit durch eine kleine Öffnung vom Querschnitt q (klein gegen die mittlere freie Weglänge $\overline{l}$, damit keine Zusammenstöße der Gasmoleküle im Bereich der Öffnung stattfinden):

Effusionsgeschwindigkeit

$$\dot{N}_q = q\dot{N} = \frac{1}{4}\,{}^1N\,\overline{w}\,q = \frac{n\,N_L\,\overline{w}\,q}{4\,V}\,. \tag{49}$$

Mit der Gasgleichung (2): $p = \frac{nRT}{V}$ erhält man aus Gl. (49) unter Berücksichtigung von Gl. (34) für die Beziehung zwischen Effusionsgeschwindigkeit durch eine kleine Öffnung und dem Druck in einem hochverdünnten Gas:

$$\dot{N}_q = \frac{p\,N_L\,q}{\sqrt{2\pi MRT}} = \text{Zahl der Teilchen pro Sekunde durch die Öffnung } q \tag{50}$$

(Gleichung zur Messung kleiner Dampfdrucke);

Dimensionen: $[p] = \left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}\right]$; $[R] = \left[\frac{\text{erg}}{\text{grad mol}}\right]$; $[q] = [\text{cm}^2]$.

Strömung durch Röhren (Kapillardurchmesser klein gegen die freie Weglänge):

$$\dot{N}_q = \frac{1}{2} K \frac{1}{\sqrt{2\pi M R}} \left(\frac{p_2}{\sqrt{T_2}} - \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \right) \cdot \frac{1}{L} \quad (L = \text{Rohrlänge}), \tag{51}$$

wo für kreisförmige Röhren $K = \frac{2\pi(2r)^3}{3}$ ist ($2r$ = Rohrdurchmesser).

Isotherme Strömung durch Röhren (Kapillardurchmesser groß gegen die freie Weglänge, aber noch Kapillarrohr):

$$\dot{N}_q = \frac{\mathrm{d}N_q}{\mathrm{d}t} = \frac{(2r)^4 \pi N_L}{128 \eta L} \frac{1}{RT} \frac{p_2^2 - p_1^2}{2} \quad (\textit{Poisseuille}\text{sches Gesetz}); \tag{52}$$

$2r$ = Rohrdurchmesser; L = Rohrlänge.

Bewegung von kugelförmigen Fremdteilchen in einem Gas (Kugelradius r groß gegen die freie Weglänge):

$$w = \frac{X}{6\pi r \eta} \quad (\textit{Stokes}\text{sches Gesetz}); \quad (X = \text{Kraft}). \tag{53}$$

Gasdiffusion

$$\frac{\mathrm{d}N_q}{\mathrm{d}t} = \dot{N}_q = c N_L q w = -q D N_L \frac{\partial c}{\partial x} \approx -q N_L D \frac{c_1 - c_2}{x_1 - x_2}; \tag{54}$$

[Diffusionsgleichung (vgl. auch Gl. (266)];

$\dot{N}_q$ = Zahl der Teilchen, die in der Sekunde durch einen Querschnitt q [cm²] dringen, [sec⁻¹]

c_i = molare Konzentration [mol/cm³] (!) am Ort x_i [cm],

N_L = *Avogadro*sche Konstante [mol⁻¹],

D = Diffusionskoeffizient $\left[\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{sec}}\right] = \frac{1}{3} \overline{w}\,\overline{l}$ in erster Näherung, (55)

w = Strömungsgeschwindigkeit [cm/sec],

$\overline{w}$ = mittlere Geschwindigkeit der Gasmolekeln [cm/sec].

***Aufgabe 25**

Eine poröse, volumetrisch geeichte Diffusionszelle wird mit 80,2 cm³ Wasserstoff gefüllt und in eine Luftumgebung gebracht. Durch einen geeigneten Flüssigkeitsabschluß läßt sich außen und innen Druckgleichheit, also Druckkonstanz, einstellen. Während des Versuches diffundiert der gesamte Wasserstoff nach außen und Luft nach innen. Im Zeitpunkt, in dem das Konstantwerden des Gasvolumens in der Diffusionszelle die Beendigung der gegenseitigen Diffusion anzeigt, wird in der Diffusionszelle ein Gasvolumen von 21,2 cm³, d. i. die hineindiffundierte Luft, abgelesen. Bei einer Wiederholung des Versuchs mit einer Propanfüllung von 81,3 cm³ liest man in der Diffusionszelle nach der Einstellung der Volumenkonstanz ein Volumen von 100,4 cm³ ab. Die Volumina verhalten sich wie die Diffusionsgeschwindigkeiten oder, da es sich um eine Effusion durch kleine Öffnungen handelt, nach Gl. (48) wie die Molekelgeschwindigkeiten. Wie groß ist das Molgewicht von Propan, wenn das Molgewicht von H_2 mit 2,016 als bekannt vorausgesetzt wird? Man beachte Gl. (35)!

Lösung 25. Es diffundieren gleichzeitig 80,2 cm³ H_2 nach außen und 21,2 cm³ Luft nach innen. Man hat demnach:

$$\frac{w_{H_2}}{w_{\mathrm{Luft}}} = \frac{80{,}2}{21{,}2}; \quad \text{ebenso} \quad \frac{w_{C_3H_8}}{w_{\mathrm{Luft}}} = \frac{81{,}3}{100{,}4}, \tag{a}$$

also
$$\frac{w_{H_2}}{w_{C_3H_8}} = \frac{80,2}{21,2} \Big/ \frac{81,3}{100,4}. \tag{b}$$

Nach Gl. (35) wird:
$$\boldsymbol{M}_{C_3H_8} = M_{H_2} \cdot \left[\frac{w_{H_2}}{w_{C_3H_8}}\right]^2 = 2,016 \left[\frac{80,2 \cdot 100,4}{21,2 \cdot 81,3}\right]^2; = \mathbf{44,1}.$$

*Aufgabe 26

In Diffusionsversuchen von Ozon—Sauerstoff-, Sauerstoff—Chlor-, und Sauerstoff—Kohlendioxyd-Gemischen analog Aufgabe 25 fand *Soret* für das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten $w_{Cl_2} : w_{O_3} : w_{CO_2} = 0,227 : 0,271 : 0,290$. Berechne das Molgewicht von Ozon.

Lösung 26. Molgewicht von $Cl_2 = 70,9$, von $CO_2 = 44,0$. Nach Gl. (35):

$$\frac{M_{O_3}}{70,9} = \left[\frac{0,227}{0,271}\right]^2, \quad M_{O_3} = 49,6; \quad \frac{M_{O_3}}{44,0} = \left[\frac{0,290}{0,271}\right]^2; \; M_{O_3} = 50,2.$$

Somit im Mittel: $\boldsymbol{M}_{O_3} = \mathbf{49,9}$. Dadurch ist gezeigt, daß Ozon aus drei Sauerstoffatomen zusammengesetzt ist, da $M_{O_3} = 48$, also innerhalb der Meßgenauigkeit (rd. 5%) in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen ist.

*Aufgabe 27

Nach Diffusionsversuchen von *Perkins* verhalten sich die Diffusionsgeschwindigkeiten von Quecksilberdampf und Radiumemanation wie 1,082 : 1. Daraus läßt sich ein erster Näherungswert für das Atomgewicht von Radiumemanation (Radon) gewinnen, da Quecksilberdampf bekanntlich einatomig ist.

Lösung 27. Atomgewicht von Quecksilber = 200,6. Also nach Gl. (35):

$$\frac{M_{Rn}}{200,6} = \left[\frac{1,082}{1}\right]^2; \; \boldsymbol{M}_{Rn} = \mathbf{235}$$

statt des richtigen Wertes 222, also rd. 6% Fehler.

*Aufgabe 28

Die Güte eines Trennverfahrens wird durch den Trennfaktor gekennzeichnet. Wenn x_{A1}/x_{A2} das Molverhältnis der Mischung vor der Trennung, und x_{E1}/x_{E2} das Molverhältnis nach der Trennung darstellt, so ist der Trennfaktor

$$t = \frac{x_{E1}/x_{E2}}{x_{A1}/x_{A2}}.$$

Der ideale (anfängliche) Trennfaktor eines Diffusionstrennverfahrens ist demnach durch das Verhältnis der anfänglichen Effusionsgeschwindigkeiten gegeben. Berechne und vergleiche die Trennfaktoren für die Trennung eines Gemisches von Wasserstoff und Deuterium, von Wasserdampf und schwerem Wasserdampf und einem Gemisch aus den isotopen Uranhexafluoriden $^{238}UF_6$ und $^{235}UF_6$.

Lösung 28. Nach Gl. (35) verhalten sich die Diffusionsgeschwindigkeiten umgekehrt wie die Wurzeln aus den Molgewichten. Das Molgewicht von H_2 ist 2,016,

von D_2 = 4,028, von H_2O = 18,02, von D_2O = 20,03 und von den beiden isotopen Uranfluoriden 352 und 349.

$$t_{H_2\text{-}D_2} = \sqrt{4{,}028/2{,}016} = \mathbf{1{,}413}\,,$$
$$t_{H_2O\text{-}D_2O} = \sqrt{20{,}03/18{,}02} = \mathbf{1{,}055}\,,$$
$$t_{UF_6\text{-Isot.}} = \sqrt{352/349} = \mathbf{1{,}0043}\,.$$

Man erkennt die starke Abnahme der Güte eines Diffusionstrennverfahrens mit steigendem Molgewicht der Isotopenverbindungen.

*Aufgabe 29

Ein flüssiger Kohlenwasserstoff hat die Zusammensetzung von C = 91,25 Gew.-%, H = 8,75 Gew.-%. In eine erhitzte Diffusionszelle (vgl. Aufgabe 25) werden 84,4 cm³ verdampfter Kohlenwasserstoff eingefüllt und die Zelle in eine Sauerstoffumgebung gebracht. Nach der Einstellung der Volumenkonstanz in der Zelle, also nachdem der gesamte Kohlenwasserstoff herausdiffundiert ist, wird in der Zelle ein Volumen von 143,2 cm³, d.i. Sauerstoff, abgelesen. Welche Formel hat der Kohlenwasserstoff?

Lösung 29. Nach Gl. (35) gilt für das Molgewicht des Kohlenwasserstoffs

$$M_{KW}/32 = \left(\frac{143{,}2}{84{,}4}\right)^2, \quad \text{also} \quad M_{KW} = 92{,}1\,. \tag{a}$$

Atomgewicht von C = 12,01, von H = 1,008. Aus dem Gewichtsverhältnis von H und C erhält man das Molverhältnis H/C durch Division der Gewichtsprozente durch die jeweiligen Atomgewichte, also:

$$\text{Molverhältnis H/C} = \frac{8{,}75}{1{,}008}\Big/\frac{91{,}25}{12{,}01} = 1{,}142:1\,. \tag{b}$$

Somit gibt (b) die hypothetische Formel $C_1H_{1,142}$ mit dem hypothetischen Molgewicht

$$M_{hyp} = 1 \cdot 12{,}01 + 1{,}142 \cdot 1{,}008 = 13{,}15\,. \tag{c}$$

Der Quotient des wirklichen Molgewichts und des hypothetischen Molgewichts M_{KW}/M_{hyp} = 92,1/13,15 = 7 ist der Multiplikator, mit dem man die hypothetische Formel $C_1H_{1,142}$ multiplizieren muß, um die wirkliche Formel des Kohlenwasserstoffs zu gewinnen. Man hat: $7 \cdot C_1H_{1,142}$ = **C_7H_8 (Toluol).**

*Aufgabe 30

Bei welchen Drucken werden die mittleren freien Weglängen von Stickstoff und von Wasserstoff bei 20°C und bei 550°C größer als 1 cm, bzw. größer als 10^{-6} cm? *Sutherland*sche Konstante für N_2: C = 104 °K, für H_2: C = 71,7 °K. Molekeldurchmesser für N_2: σ = 3,18 Å, für H_2: σ = 2,47 Å = $2{,}47 \cdot 10^{-8}$ cm.

Lösung 30. Nach Gl. (38) und (1) ist die Zahl der Teilchen/cm³ bei 20°C und bei 1 Atm:

$${}^1N = 2{,}686 \cdot 10^{19} \cdot \frac{273}{293} = 2{,}51 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$$

und bei 550°C entsprechend:

$${}^1N = 0{,}892 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3\,. \tag{a}$$

Einsetzen in Gl. (39) ergibt $\bar{l}$ und mit Gl. (40) $\bar{l}_T$, z.B. für H_2 bei 20°C:

$$\bar{l} = 1/\sqrt{2}\,\pi \cdot 2{,}51 \cdot 10^{19} \cdot (2{,}47 \cdot 10^{-8})^2 = 14{,}7 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}$$

und

$$\bar{l}_T = 14{,}7 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{293}{293 + 71{,}7} = 11{,}8 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}\,.$$

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Ebenso für } H_2 \text{ bei } 550°\text{C:} & \bar{l} = 41{,}4 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}, & \bar{l}_T = 38{,}1 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}\,. \\ \text{Für } N_2 \text{ bei } 20°\text{C:} & \bar{l} = 8{,}87 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}, & \bar{l}_T = 6{,}55 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}\,, \\ \text{bei } 550°\text{C:} & \bar{l} = 25{,}0 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}, & \bar{l}_T = 22{,}2 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}\,. \end{array}\right\} \quad \text{(b)}$$

Diese Werte für die mittlere freie Weglänge gelten für den Druck von 1 Atm. Nach Gl. (39) ist die mittlere freie Weglänge umgekehrt proportional mit ${}^1N$, der Zahl der Teilchen pro cm³, also [vgl. auch Gl. (38) und (2)] ebenfalls umgekehrt proportional dem Druck. Man hat also:

$$p\,\text{Atm} : 1\,\text{Atm} = \bar{l}_T\,(\text{bei } 1\,\text{Atm}) : \bar{l}_T\,(\text{bei } p\,\text{Atm})\,. \quad \text{(c)}$$

Demnach hat z.B. Wasserstoff bei 20°C die **mittlere freie Weglänge von der Größe 1 cm** bei

$$11{,}8 \cdot 10^{-6}\,\text{Atm} = 11{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot 760\,\text{Torr} = \mathbf{8{,}97 \cdot 10^{-3}\,Torr}\,,$$

Wasserstoff bei 550° C bei $\mathbf{29{,}0 \cdot 10^{-3}\,Torr}$,

Stickstoff bei 20° C bei $\mathbf{4{,}98 \cdot 10^{-3}\,Torr}$,

Stickstoff bei 550° C bei $\mathbf{16{,}9 \cdot 10^{-3}\,Torr}$.

Ebenso sind die Drucke, bei denen die freie Weglänge von der Größe 10^{-6} cm werden bei

H_2 von 20° C bei **11,8 Atm**, H_2 von 550° C bei **38,1 Atm**,

N_2 von 20° C bei **6,55 Atm**, N_2 von 550° C bei **22,2 Atm.**

Bemerkung: In der Praxis werden die mittleren freien Weglängen und die Molekeldurchmesser aus dem Koeffizienten der inneren Reibung nach Gl. (46) berechnet, die Molekelradien auch aus der *van der Waals*schen Konstanten *b* nach der Gl. (25).

Die in der vorstehenden Aufgabe genannten Bereiche von 1 cm und von 10^{-6} cm sind von besonderem praktischen Interesse. Man erkennt nämlich aus dem Ergebnis, daß die mittlere freie Weglänge von 1 cm in dem Bereich des mit einer Hochvakuumpumpe erreichbaren Vakuums von $^1/_{1000}$ bis $^1/_{100}$ mm Hg vorkommt. Um also bei einem solchen Vakuum noch eine einigermaßen brauchbare Pumpleistung zu erhalten, muß man die Durchmesser der Zuleitungsröhren der Vakuumapparatur mindestens 1 cm weit halten, nämlich in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge oder wenigstens $^1/_{10}$ davon. Außerdem muß man möglichst alle Krümmungen in den Röhren vermeiden, da diese wegen der geringen Zahl der zerstreuenden und ablenkenden Stöße als Widerstände wirken. Der Bereich von 10^{-6} cm ist deshalb von großer Bedeutung, weil die Porenweite von vielen Kontaktmassen für technisch-katalytische Prozesse von dieser Größenordnung ist; es ist nun wichtig zu wissen, oberhalb welcher Drucke in den Poren solcher Kontakte Strömung und Diffusion von der gleichen Art und Größenordnung sind wie in den Kanälen zwischen der Kontaktmasse. Denn nur in diesem Falle kann der Raum in den Poren des Kontakts für die katalytische Wirkung eines Kontakts mitbestimmend sein. Man erkennt aus den Ergebnissen der vorstehenden Aufgabe, daß dies bei Temperaturen in der Gegend von 550°C bei Drucken oberhalb etwa 50 Atm der Fall ist. Diese Bedingungen sind gerade bei den technisch katalytischen Hochdrucksynthesen, wie Ammoniak-Synthese nach dem *Haber-Bosch*-Verfahren, Methanolsynthese und Hochdruck-Kohlehydrierung zwecks Treibstoffherstellung erfüllt.

*Aufgabe 31

Berechne die mittlere Molekelgeschwindigkeit von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Quecksilberdampf bei 20° C.

Lösung 31. Man benutzt die Gl. (34). Hierbei muß man R in Einheiten des C. G. S.-Systems wählen, um die Geschwindigkeit in cm/sec zu bekommen, also in $\frac{\text{erg}}{\text{grad mol}}$ [vgl. Gl. (31)]. Man erhält

$$\text{für } H_2: \quad \bar{w} = 1{,}455 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{273+20}{2{,}016}} = \mathbf{1754\,m/sec}.$$

Die Geschwindigkeiten der übrigen Molekeln verhalten sich hierzu umgekehrt proportional der Wurzel aus den Molgewichten, also

$$\text{für } O_2: \quad \bar{w} = 1754 \sqrt{\frac{2{,}016}{32}} = \mathbf{440\,m/sec},$$

$$\text{für } N_2: \quad \bar{w} = 1754 \sqrt{\frac{2{,}016}{28{,}016}} = \mathbf{470{,}5\,m/sec},$$

$$\text{für Hg}: \quad \bar{w} = 1754 \sqrt{\frac{2{,}016}{200{,}6}} = \mathbf{175{,}9\,m/sec}.$$

Aufgabe 32

Es soll die Bremswirkung in Prozent der Geschwindigkeit abgeschätzt werden, die ein Neutron erfährt, wenn es einerseits mit Deuterium (z.B. im schweren Wasser), andererseits mit Graphit als Moderator in einem geraden, zentralen Stoß elastisch zusammenstößt, wobei Abweichungen vom elastischen Stoß und der Einfluß der chemischen Bindung der Stoßpartner vernachlässigt werden sollen. Die Neutronengeschwindigkeit soll jeweils 200mal größer als die Geschwindigkeit der Moderatoren sein.

Lösung 32. Nach den Gesetzen der Mechanik gilt für den elastischen Stoß, wenn eine Partikel mit der Masse m_1 und der Geschwindigkeit w_{a1} auf eine Partikel mit der Masse m_2 und der Geschwindigkeit w_{a2} (gleicher Richtung) trifft, für die Geschwindigkeiten w_{e1} und w_{e2} nach dem Stoß:

$$w_{e1} = w_{a1} - \frac{2\,m_2\,(w_{a1} - w_{a2})}{m_1 + m_2}\,; \quad w_{e2} = w_{a2} + \frac{2\,m_1\,(w_{a1} - w_{a2})}{m_1 + m_2}. \tag{a}$$

Da das Neutron das Atomgewicht 1, das Deuteron das Atomgewicht 2 und Kohlenstoff das Atomgewicht 12 besitzt, gilt für die Neutronengeschwindigkeit nach dem Stoß

$$\text{mit D}: \quad w_{e1} = w_{a1} - \frac{2 \cdot 2\,(1 - 1/200)\,w_{a1}}{1+2} = -0{,}327\,w_{a1},$$

$$\text{mit C}: \quad w_{e1} = w_{a1} - \frac{2 \cdot 12\,(1 - 1/200)\,w_{a1}}{1+12} = -0{,}837\,w_{a1}.$$

Mit einer D-Verbindung als Moderator (z.B. D_2O) verliert also das Neutron durch einen solchen Stoß 100 − 32,7 = **67,3%**, mit Graphit als Moderator nur 100 − 83,7 = **16,3%** seiner Absolut-Geschwindigkeit. Um die Neutronen auf die durch die Temperatur bedingte thermische Geschwindigkeit abzubremsen, sind also mit Graphit als Moderator wesentlich mehr Stöße erforderlich als mit D_2O.

*Aufgabe 33

Es soll die mittlere Molekelgeschwindigkeit (*Brown*sche Bewegung) von kolloidalen Goldteilchen an der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit berechnet werden ($\vartheta = 17\,°C$). Der Einfachheit halber werden die Teilchen würfelförmig angenommen. Die Dichte von Gold ist rd. 20 g/cm³. Die Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit ist rd. die halbe Wellenlänge des sichtbaren (violetten Lichtes), also rd. 200 mμ, die als Kantenlänge des Goldteilchens angenommen wird.

Lösung 33. Zur Berechnung dient Gl. (34). Die Masse eines Goldteilchens ist: Volumen mal Dichte, also $20\,\text{g/cm}^3\,(2 \cdot 10^{-5}\,\text{cm})^3 = 1{,}6 \cdot 10^{-13}\,\text{g}$. Daraus erhält man das „Molgewicht" M durch Multiplikation mit der *Loschmidt*schen Konstanten $N_L = 6{,}023 \cdot 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$ [vgl. Gl. (32)], also $M = 1{,}6 \cdot 10^{-13} \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} = 9{,}6 \cdot 10^{10}\,\text{g mol}^{-1}$. Einsetzen in Gl. (34) ergibt

$$\overline{w} = 1{,}455 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{(273+17)}{9{,}6 \cdot 10^{10}}} = \mathbf{0{,}80\,cm/sec}.$$

Bemerkung: Die Verfolgung der *Brown*schen Bewegung unter dem Mikroskop ergibt für den in der Sekunde zurückgelegten Weg eines Teilchens nur wenige Tausendstel Millimeter je Sekunde. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Auge die raschen Richtungsänderungen der feinen Zickzackbewegungen, die die Teilchen infolge der zahlreichen Stöße ausführen, gar nicht einzeln aufnehmen, sondern nur einen mittleren Weg registrieren kann.

Aufgabe 34

Es soll die durch die *Brown*sche Bewegung bestimmte Grenze der Meßgenauigkeit eines Nadel- oder Drehspulgalvanometers bei Raumtemperatur (18° C) abgeschätzt werden.

Lösung 34. Nach Gl. (30) und (32) kommt auf einen Freiheitsgrad pro Mol die kinetische Energie (Energie der *Brown*schen Bewegung) $u_{\text{kin}} = {}^1/_2\,RT$, also auf einen Freiheitsgrad pro Molekel oder Bewegungseinheit: $U_{\text{kin}} = \frac{RT}{2N_L}$. Dies ist also der Energiebetrag, der sich in unregelmäßigen Schwankungen infolge der Stöße der Luftmolekeln und sonstigen Wärmeschwingungen auf die aufgehängte Nadel oder Spule des Galvanometers überträgt und ihr dadurch eine entsprechende Energie der Drillung verleiht. Da die Energie der Drillung allgemein bei kleinen Drillungen $U_{\text{Drill}} = {}^1/_2\,D \cdot \varphi^2$ ist, wobei φ der Drehwinkel im Bogenmaß und D das Direktionsmoment (Drehmoment für den Drehwinkel $\varphi = 1$ in [dyn·cm]) ist, so hat man im Mittel $U_{\text{kin}} = U_{\text{Drill}}$, also ${}^1/_2 \cdot \frac{RT}{N_L} = {}^1/_2\,D \cdot \overline{\varphi^2}$ oder $\sqrt{\overline{\varphi^2}} = \sqrt{\frac{RT}{DN_L}}$ als den durch die Wärmebewegung (*Brown*sche Bewegung) hervorgerufenen mittleren Schwankungswinkel des Galvanometers. Elektrische Ströme, die einen kleineren Ausschlag als diesen Schwankungswinkel hervorrufen, können nicht mehr gemessen werden, da ein solcher Ausschlag nicht von einem durch die Wärmebewegung bedingten Ausschlag zu unterscheiden ist.

Setzt man die numerischen Werte ein, $R = 8{,}31439 \cdot 10^7\,\frac{\text{erg}}{\text{grad mol}}$ [vgl. Gl. (31)], $T = 291\,°\text{K}$, $N_L = 6{,}0236 \cdot 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$, so erhält man für den Winkel $\sqrt{\overline{\varphi^2}} \approx \frac{2 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{D}}$ im Bogenmaß oder etwa $\frac{2 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{D}}$ **mm Ausschlag auf 1 m Skalenabstand.**

° Aufgabe 35

Es soll der Dampfdruck von festem Coronen, $C_{24}H_{12}$, nach der Effusionsmethode bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde bei einer Temperatur von 198,5° C in einem Gefäß das Gleichgewicht zwischen festem Coronen als Bodenkörper und seinem Dampf eingestellt. Hierauf ließ man den Coronen-Dampf durch ein Loch von 1,69 mm² effundieren und bestimmte die Masse Coronen, die in genau 9 Stunden effundierte, zu $G = 13{,}72$ mg. Wie groß ist der Dampfdruck von Coronen in mm Hg (Torr)? (Methode der Bestimmung kleiner Dampfdrucke.)

Lösung 35. Zur Berechnung benutzt man Gl. (50). Hierbei hat man zu beachten, daß alle Größen in CGS-Einheiten eingesetzt werden. Die Gl. (50) lautet nach p aufgelöst:

$$p = \frac{\dot{N}_q}{N_L} \cdot \frac{\sqrt{2\pi M R T}}{q} \, [\text{dyn/cm}^2]. \tag{a}$$

Molgewicht $M = 300$. Die Effusionszeit ist $t = 9 \cdot 3600$ sec. Die Masse des effundierten Coronens ist $G = 13{,}72 \cdot 10^{-3}$ g. Demnach betragen die pro sec effundierten Mole Coronen $\dot{N}_0/N_L = \frac{G}{Mt}$,

also
$$\dot{N}_q/N_L = \frac{13{,}72 \cdot 10^{-3}}{300 \cdot 9 \cdot 3600} \text{ mol/sec}.$$

$$q = 1{,}69 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ (Lochquerschnitt in cm}^2\text{)},$$

$$T = 198{,}5 + 273{,}2 = 471{,}7^\circ \text{ K},$$

$$R = 8{,}31439 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad mol}} \text{ [vgl. Gl. (31)]},$$

$$1 \text{ Torr} = 1{,}3332 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}^2 \text{ (vgl. Anmerk. S. 1)}.$$

Somit wird

$$\boldsymbol{p}\,[\text{mm Hg}] = \frac{13{,}72 \cdot 10^{-3} \sqrt{2 \cdot 3{,}14 \cdot 300 \cdot 8{,}314 \cdot 10^7 \cdot 471{,}7}}{1{,}3332 \cdot 10^3 \cdot 300 \cdot 9 \cdot 3600 \cdot 1{,}69 \cdot 10^{-2}} = \mathbf{5{,}38 \cdot 10^{-4}\,mm\,Hg}.$$

Aufgabe 36

In den Schälstellen (Lentizellen) der Luftwurzeln von Mangroven befindet sich eine große Zahl feiner, unregelmäßig verlaufender Luftgänge. Als „effektive Porenzahl" kann man die Zahl der geraden Kapillaren ansehen, welche den gleichen Strömungswiderstand besitzen wie die unregelmäßigen Luftgänge der Lentizellen. Diese effektive Porenzahl soll bestimmt werden. Zu dieseu Zweck wurde über die Schnittstelle der Luftwurzel ein Gummischlauch gezogen, der mit einer Druckkammer vom Volumen V kommunizierte, und die Zeit des Druckausgleiches gegen die Außenatmosphäre gemessen. Hieraus läßt sich mit Hilfe des *Poisseuille*schen Gesetzes Gl. (52) die effektive Porenzahl Z bestimmen.

Versuchsdaten: Kapillarenlänge $L = 60 \cdot 10^{-4}$ cm,
Kapillarendurchmesser $2r = 1{,}86 \cdot 10^{-4}$ cm,
Innere Reibung von Luft bei 25° C $\eta = 1{,}84 \cdot 10^{-4}$ Poise,
Gesamtvolumen der Druckkammer $V = 20$ cm³,
Außendruck $p_0 = 760$ Torr $= 1{,}013 \cdot 10^6$ dyn/cm²,
Innerer Überdruck zu Beginn des Versuches $p_A - p_0 = 66$ Torr,
Innerer Überdruck am Ende des Versuches $p_E - p_0 = 5$ Torr,
Versuchsdauer $t = 300$ sec.

Lösung 36. Nach dem *Poisseuille*schen Gesetz (Gl. (52) hat man für die Gesamtabnahme an Molen (n) durch die Z Kapillaren der Luftwurzeln pro Zeiteinheit:

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -\frac{\dot{N}_\mathrm{q}}{N_\mathrm{L}} = \frac{(2r)^4 \pi (p^2 - p_0^2)}{128 L \eta R T \cdot 2} Z. \tag{a}$$

Für kleine Druckdifferenzen vereinfacht sich (a) zu:

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \frac{(2r)^4 \pi (p - p_0) p_0 Z}{128 L \eta R T}. \tag{b}$$

Mit der Gasgleichung (2):

$$p V = n R T \qquad \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \frac{V}{RT} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}, \tag{c}$$

wird (b):

$$-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{(2r)^4 \pi p_0 Z}{128 L \eta V} (p - p_0). \tag{d}$$

Über die Versuchsdauer t zwischen den Grenzen p_A und p_E integriert, wird aus (d):

$$\int_{p_\mathrm{A}}^{p_\mathrm{E}} \frac{\mathrm{d}p}{p - p_0} = -\int_0^t \frac{(2r)^4 \pi p_0 Z}{128 L \eta V} \mathrm{d}t. \tag{e}$$

Die Integration ergibt:

$$\ln\left(\frac{p_\mathrm{A} - p_0}{p_\mathrm{E} - p_0}\right) = \frac{(2r)^4 \pi p_0 Z}{128 L \eta V} t \quad \text{oder} \quad \log\left(\frac{p_\mathrm{A} - p_0}{p_\mathrm{E} - p_0}\right) = \frac{0{,}4343\, d^4 \pi p_0 Z t}{128 L \eta V}. \tag{f}$$

Einsetzen der Versuchsdaten in (f) ergibt:

$$\log \frac{66}{5} = 1{,}121 = \frac{0{,}4343 \cdot (1{,}86 \cdot 10^{-4})^4 \cdot 3{,}14 \cdot 1{,}013 \cdot 10^6 \cdot 300 Z}{128 \cdot 60 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}84 \cdot 10^{-4} \cdot 20} = 1{,}759 \cdot 10^{-4} Z.$$

Somit effektive Porenzahl

$$\boldsymbol{Z} = \frac{1{,}121}{1{,}759 \cdot 10^{-4}} = \mathbf{6380}.$$

Aufgabe 37

Wieviel Normalkubikzentimeter CO_2 können aus dem Innern einer Mangrove-Luftwurzel durch die Schälstellen (Lentizellen) in 6 Stunden (Ebbezeit) nach außen diffundieren, wenn die Luftwurzel von der Art der Aufgabe 36 ist.

Versuchsdaten: CO_2-Gehalt im Interzellularraum: 0,93 Vol.-%,
CO_2-Gehalt in der Außenluft: 0,03 Vol.-%,
Kapillarenlänge $L = 60 \cdot 10^{-4}$ cm,
Kapillarendurchmesser $2r = 1{,}86 \cdot 10^{-4}$ cm,
Temperatur $\vartheta = 34{,}5\,°\mathrm{C}$,
Porenzahl $Z = 6380$,
Diffusionskoeffizient (CO_2-Luft) $D = 0{,}15 \frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{sec}}$,
Barometerstand $p = 760$ Torr,
Versuchszeit $t = 6 \cdot 3600 = 21\,600$ sec.

Lösung 37. Nach der Diffusionsgleichung (54) ist die Zahl der in der Zeiteinheit durch die Fläche $q = Z(2r)^2\pi/4$ diffundierenden Mole

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(N_q/N_L)}{\mathrm{d}t} = \frac{-DZ(2r)^2\pi}{4}\,\frac{c_{CO_2\,\text{innen}} - c_{CO_2\,\text{außen}}}{L} \tag{a}$$

Mit der Gasgleichung (2): $n = \frac{pV}{RT}$, (b)

worin $p = p_0 = 760$ Torr und $T = T_0 = 273°$ K gesetzt wird, da nach dem Normalvolumen V_0 von CO_2 gefragt ist, wird

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}V_0}{\mathrm{d}t}\,\frac{p_0}{RT_0}, \tag{c}$$

ebenso:

$$c_{CO_2\,\text{innen}} = \frac{p_{CO_2\,\text{innen}}}{RT}, \quad T = 273 + \vartheta = 307{,}5°\,\text{K}. \tag{d}$$

Setzt man (c) und (d) in (a) ein, so wird:

$$\frac{\mathrm{d}V_0}{\mathrm{d}t} = \frac{-DZ(2r)^2 T_0\pi(p_{CO_2\,\text{innen}} - p_{CO_2\,\text{außen}})}{4LTp_0}. \tag{e}$$

Da nach Gl. (11) und (10) Vol.-% $= \frac{p_{CO_2}}{p_{\text{gesamt}}} \cdot 100$, also

$$p_{CO_2\,\text{innen}} - p_{CO_2\,\text{außen}} = (\text{Vol.-\%}_{\text{innen}} - \text{Vol.-\%}_{\text{außen}})\,p_{\text{gesamt}}/100 \tag{f}$$

ist, so wird aus (e) für die in einer bestimmten Zeit herausdiffundierenden Ncm^3 CO_2:

$$-V_0 = \frac{\pi DZ(2r)^2 T_0 p_{\text{gesamt}}}{4 \cdot 100 \cdot Tp_0 L}(\text{Vol.-\%}_{\text{innen}} - \text{Vol.-\%}_{\text{außen}})\,t. \tag{g}$$

Setzt man die Zahlenwerte gemäß den gegebenen Versuchsdaten ein, so erhält man:

$$-\boldsymbol{V_0} = \frac{0{,}15 \cdot 3{,}14 \cdot (1{,}86 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 6380 \cdot 273 \cdot 760\,(0{,}93 - 0{,}03) \cdot 21600}{4 \cdot 100 \cdot 307{,}5 \cdot 60 \cdot 10^{-4} \cdot 760} = \mathbf{0{,}75\,Ncm^3}.$$

V

Konzentration von Mischungen und Lösungen

Konzentrations-Maße:

a) Gewichts- oder Massenanteil ξ_i des Stoffes X_i:

$$\xi_i = \frac{G_i}{\Sigma G_i} \quad (G_i = \text{Masse der Komponenten } X_i \text{ [g]}), \tag{56}$$

Gewichtsprozent $= \xi_i \cdot 100$.

b) Molenbruch x_i [vgl. Gl. (10) auf S. 2] des Stoffes X_i:

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_{ij}} = \frac{G_i/M_i}{\Sigma G_i/M_i} \quad (n_i = \text{Molmenge, } M_i = \text{Molgewicht}), \tag{57}$$

Molprozent $= x_i \cdot 100 =$ Volumprozent bei idealen Gasen.

Für die Umrechnung von Molenbrüchen in Gewichtsanteile und umgekehrt vgl. Gl. (12) auf S. 2.

c) Molarität c_i (molare Konzentration, Litermolarität, molarity), d.h. die Molmenge des Stoffes X_i pro Liter Lösung; vgl. auch Gl. (8):

$$c_i = n_i/V_{\text{Lsg}} = \frac{G_i/M_i}{\Sigma G_i/1000\,\varrho} = \frac{1000\,\varrho\, G_i}{M_i \Sigma G_i} = 1000\,\varrho\, \xi_i/M_i \text{ [mol/lit]}, \tag{58}$$

ϱ = Dichte der Mischung (Lösung) in g/cm³;

ΣG_i = Gesamtmasse der Mischung (Lösung) in g;

V_{Lsg} = Volumen der Lösung in lit.

d) Kilogramm-Molarität m_i (molality), d.h. die Molmenge Gelöstes X_i pro Kilogramm Lösungsmittel:

$$m_i = \frac{G_i/M_i}{G_{\text{Lm}}/1000} = \frac{G_i \cdot 1000}{M_i G_{\text{Lm}}} \text{ [mol/kg]}, \tag{59}$$

G_{Lm} = Masse des Lösungsmittels in g.

In sehr verdünnten Lösungen eines Stoffes X_1 in einem Lösungsmittel X_{Lm} sind die unter a) bis d) angeführten Konzentrationsmaße einander proportional. Es wird für $G_1 \ll G_{\text{Lm}}$:

$$\left.\begin{aligned}
\xi_1 &= G_1/G_{\text{Lm}}, \\
x_1 &= n_1/n_{\text{Lm}} = \frac{G_1 M_{\text{Lm}}}{G_{\text{Lm}} M_1} = \frac{c_1 M_{\text{Lm}}}{1000\,\varrho}, \\
c_1 &= \frac{G_1}{G_{\text{Lm}}} \frac{1000\,\varrho}{M_1} = \frac{x_1 \cdot 1000\,\varrho}{M_{\text{Lm}}}, \\
m_1 &= \frac{G_1}{G_{\text{Lm}}} \frac{1000}{M_1}.
\end{aligned}\right\} \tag{60}$$

Allgemeine Umrechnung von c_1 in x_1:

$$x_1 = \frac{M_{Lm}}{\frac{1000\,\varrho}{c_1} + M_{Lm} - M_1}. \tag{61}$$

In vollkommen idealen Mischungen besteht Additivität der Volumina. Ist φ_i das spezifische Volumen (Volumen von 1 g) des Stoffes X_i, und φ_m das spezifische Volumen der Mischung, so hat man:

$$\sum \xi_i \varphi_i = \varphi_m = \frac{V_m}{\sum G_i} = 1/\varrho = \sum \xi_i/\varrho_i, \tag{62}$$

V_m = Volumen der Mischung,
ϱ = Dichte der Mischung,
ϱ_i = Dichte der Mischkomponente X_i.

Ist $v_i = M_i/\varrho_i$ das Molvolumen der Komponente X_i (Volumen eines Mols) und $v_m = V_m/\sum n_i = \overline{M}_m/\varrho$ das Molvolumen der Mischung, so hat man:

$$\sum x_i v_i = v_m = \sum x_i M_i/\varrho_i = \overline{M}_m/\varrho, \tag{63}$$

$\overline{M}_m$ = mittleres Molgewicht der Mischung [vgl. Gl. (9)].

Für die Verdünnung einer ideal verdünnten Lösung mit dem Volumen V_1 gilt:

$$\Delta V = V_1\left(\frac{c_1}{c_2} - 1\right), \tag{64}$$

ΔV ist das zur Verdünnung von der Konzentration c_1 auf c_2 benötigte Lösungsmittel-Volumen.

Gl. (64) gewinnt man, ebenso wie Mischungs- und Verdünnungsgleichungen für ähnliche Fragenstellungen, durch Aufstellung einer Mengengleichung, d.h. durch Formulierung der Aussage, daß die Menge jedes in der Lösung oder Mischung vorhandenen Stoffes vor der Mischung der Menge dieses Stoffes nach vollzogener Lösung oder Mischung gleich sein muß. Also im Fall der Verdünnung [Gl. (64)]:

Vor der Verdünnung ist die Menge des gelösten Stoffes X:

$$V_1 c_1 + \Delta V \cdot 0,$$

da zu V_1 lit Lösung der Konzentration c_1 ΔV lit Lösungsmittel, das frei von X ist ($c = 0$), zugegeben werden.

Nach der Verdünnung ist die Menge X gegeben durch:

$$(V_1 + \Delta V)\,c_2,$$

da unter Voraussetzung der Volumenadditivität $V_1 + \Delta V$ lit mit der Endkonzentration c_2 vorliegen; also unter Gleichsetzung der beiden Ausdrücke:

$$V_1 c_1 = (V_1 + \Delta V)\,c_2 \quad \text{oder} \quad \Delta V = V_1 c_1/c_2 - V_1 = V_1\left(\frac{c_1}{c_2} - 1\right),$$

entsprechend Gl. (64).

Analog gewinnt man die Formel für das folgende Problem:

Es sollen a Teile (kg[1] oder lit) einer Mischung von der Konzentration c_m des Stoffes X aus einer höher konzentrierten Lösung (c_1) und einer verdünnten Lösung (c_2)

---

[1]) Rechnet man mit kg und mit Kilogramm-Molaritäten, so entfällt natürlich die Voraussetzung der Volumenadditivität.

des Stoffes X hergestellt werden. Wie viele Teile dieser beiden Komponenten sind erforderlich?

Ist x der Anteil der höher konzentrierten Lösung, so ist $a - x$ der Anteil der verdünnteren Lösung; die Mengengleichung ergibt also:

$$c_m a = c_1 x + c_2 (a - x) \quad \text{oder} \quad x = \frac{a(c_m - c_2)}{c_1 - c_2}. \tag{65}$$

*Aufgabe 38

Eine $c = 0{,}399$ m Rohrzuckerlösung hat bei 20° C eine Dichte $\varrho_L = 1{,}05066$ g/cm³. Wieviel Gramm Wasser enthält die Lösung pro Gramm Rohrzucker? Wie groß ist das spezifische Volumen φ_z des Zuckers in der Lösung unter der Annahme, daß das spezifische Volumen des Wassers durch die Lösung nicht geändert wird? Vergleiche das spezifische Volumen des Zuckers in der Lösung mit dem spezfiischen Volumen des festen Zuckers, dessen Dichte $\varrho_F = 1{,}5860$ g/cm³ ist!

Lösung 38. Rohrzucker hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, also das Molekulargewicht $M = 342{,}29$. Ein Liter der Lösung wiegt $1000\,\varrho_L$ g. Darin sind $c\,M$ Gramm Zucker enthalten. Das in der Lösung enthaltene Wasser wiegt demnach $1000\,\varrho_L - cM$ g, entsprechend ebenso vielen cm³. Somit sind die pro Gramm Zucker enthaltenen Gramm Wasser:

$$\frac{1000\,\varrho_L - c\,M}{c\,M} = \frac{1000 \cdot 1{,}05066 - 0{,}399 \cdot 342{,}29}{0{,}399 \cdot 342{,}29} = \mathbf{6{,}693}\,\frac{\mathbf{g\,H_2O}}{\mathbf{g\,Zucker}}. \tag{a}$$

Für das Volumen des Zuckers in einem Liter Lösung bleibt nach Abzug des Wasservolumens noch übrig:
$1000 - (1000\,\varrho_L - cM)$ cm³. Demnach ist das spezifische Volumen des Zuckers in der Lösung:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{Z\,(\text{gelöst})} &= \frac{1000 - (1000\,\varrho_L - c\,M)}{c\,M}\,\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} = \frac{1000 + c\,M - 1000\,\varrho_L}{c\,M} \\ &= \frac{1000 + 0{,}399 \cdot 342{,}29 - 1000 \cdot 1{,}05066}{0{,}399 \cdot 342{,}29} = \mathbf{0{,}6290\ cm^3/g}. \end{aligned}\right\} \tag{b}$$

Das spezifische Volumen des festen Zuckers ist:

$$\varphi_{Z\,(\text{fest})} = 1/\varrho_F = 1/1{,}5860\ \text{cm}^3/\text{g} = \mathbf{0{,}6305\ cm^3/g}. \tag{c}$$

Vergleich von (b) und (c) zeigt, daß das spezifische Volumen des Zuckers beim Lösungsvorgang fast keine Veränderung erleidet. Es besteht also bei diesem Lösungssystem praktisch Volumenadditivität.

*Aufgabe 39

Wie groß ist die Molkonzentration c einer $100\,\xi = 7$-proz. Rohrzuckerlösung (Gew.-%), wenn bei dem Lösungsvorgang keine Volumänderung stattfindet und wenn die Dichte des festen Rohrzuckers $\varrho_Z = 1{,}5860$ g/cm³ ist?

Lösung 39. 1000 g der Lösung enthalten $1000\,\xi$ g Zucker und $1000 - 1000\,\xi$ g Wasser. Die Volumina sind $1000\,\xi/\varrho_Z$ cm³ Zucker und $1000\,(1 - \xi)$ cm³ Wasser, zusammen $1000\,(1 - \xi + \xi/\varrho_Z)$ cm³ Lösung. Somit ist die Molkonzentration c der Rohrzuckerlösung ($M = 342{,}29$; vgl. Aufgabe 38):

$$c = \frac{\xi}{M(1 - \xi + \xi/\varrho_Z)}\ \text{mol/cm}^3 \quad \text{oder} \quad c = \frac{1000\,\xi\,\varrho_Z}{M(\varrho_Z - \varrho_Z\,\xi + \xi)}\ \text{mol/lit.} \tag{a}$$

Einsetzen der Zahlenwerte: $\xi = 0{,}07$, $\varrho_Z = 1{,}5860$, $M = 342{,}3$ ergibt für c:

$$c = \frac{1000 \cdot 0{,}07 \cdot 1{,}5860}{342{,}3\,(1{,}5860 - 1{,}5860 \cdot 0{,}07 + 0{,}07)} = \mathbf{0{,}210\,mol/lit.} \qquad \text{(b)}$$

*Aufgabe 40

Die Dichte von Tetrachlorkohlenstoff ist $\varrho_{CCl_4} = 1{,}6239$ g/cm³ bei 15°C, die Dichte von Toluol ist $\varrho_{Tol} = 0{,}8716$ g/cm³ bei der gleichen Temperatur. Welche Zusammensetzung (in Gew.-%) muß die Mischung der beiden Komponenten haben, damit deren Dichte der Dichte des Wassers ($\varrho = 1$ g/cm³) gleich ist?

Lösung 40. Gl. (62) ergibt für die Dichte der Mischung:

$$1/\varrho = \xi_1/\varrho_1 + (1 - \xi_1)/\varrho_2, \qquad \text{(a)}$$

wobei ξ_1 den Gewichtsanteil der Komponenten X_1 (CCl_4) darstellt. Einsetzung der Zahlenwerte ergibt:

$$1/\varrho = \xi_1/1{,}6239 + (1 - \xi_1)/0{,}8716; \qquad \text{(b)}$$

hieraus folgt für ξ_1 allgemein:

$$\xi_1 = \frac{\varrho_1(\varrho - \varrho_2)}{\varrho(\varrho_1 - \varrho_2)}; \qquad \text{(c)}$$

in diesem Fall:

$$\xi_1 = \frac{1{,}6239\,(1 - 0{,}8716)}{1{,}6239 - 0{,}8716} = 0{,}2772 \text{ Gewichtsanteile } CCl_4. \qquad \text{(d)}$$

Demnach enthält die Mischung **27,72% Tetrachlorkohlenstoff** und
72,28% Toluol.

*Aufgabe 41

Es sollen 450 kg Schwefelsäure mit 75% H_2SO_4-Gehalt aus vorhandenen Beständen an 34-proz. und 83-proz. Schwefelsäure hergestellt werden. Wieviel von beiden hat man zu mischen?

Lösung 41. Man verwendet Gl. (65) und erhält für den Anteil x der höher konzentrierten Schwefelsäure:

$$x = \frac{450\,(75 - 34)}{83 - 34} = \mathbf{376\,kg} \quad \text{und} \quad 450 - 376 = \mathbf{74\,kg} \text{ der verdünnten } H_2SO_4.$$

*Aufgabe 42

Eine 24-proz. (Gew.-%) Kaliumcarbonatlösung (K_2CO_3) hat bei 20°C die Dichte von 1,232 g/cm³ oder kg/lit. Wie groß ist die Liter-Molarität, die Kilogramm-Molarität und der Molenbruch?

Lösung 37. 1 kg der Lösung hat das Volumen 1/1,232 lit. Das Molgewicht von K_2CO_3 ist 138,2, demnach ist die Liter-Molarität [vgl. Gl. (58)]:

$$c = \frac{240 \cdot 1{,}232}{138{,}2} = \mathbf{2{,}140\,mol/lit.} \qquad \text{(a)}$$

In 1 kg der Lösung befinden sich 240 g K_2CO_3 und $1000 - 240 = 760$ g H_2O.

Demnach ist die Kilogramm-Molarität [vgl. Gl. (59)]:

$$\boldsymbol{m} = \frac{240 \cdot 1000}{138{,}2 \cdot 760} = \mathbf{2{,}284\ mol/kg\ Lösungsmittel.} \qquad \text{(b)}$$

In der Lösung sind enthalten: 240/138,2 mol K_2CO_3 und 760/18,02 mol H_2O. Demnach ist der Molenbruch an K_2CO_3 [vgl. Gl. (57)]:

$$x_{K_2CO_3} = \frac{240/138{,}2}{240/138{,}2 + 760/18{,}02} = \mathbf{0{,}0396} \quad \text{oder} \quad 3{,}96\ \text{Mol-\%}. \qquad \text{(c)}$$

***Aufgabe 43**

Wieviel Liter Sauerstoff bei 18° C und 720 mm Hg erhält man bei der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in Sauerstoff und Wasser a) aus 1 lit reinem Wasserstoffperoxyd, b) aus 1 lit einer 30-proz. wäßrigen Lösung, c) aus 1 lit einer 3-proz. wäßrigen Lösung (Gew.-%), wenn die Dichte bei 18° C für reines Wasserstoffperoxyd $\varrho = 1{,}4465\ g/cm^3$, für eine 30-proz. Lösung $\varrho = 1{,}1122\ g/cm^3$ und für eine 3-proz. Lösung $\varrho = 1{,}0094\ g/cm^3$ beträgt?

Lösung 43. Die Reaktionsgleichung lautet:

$$H_2O_2 = H_2O + {}^1/_2\,O_2\,.$$

Demnach erhält man aus 1 mol (= 34,02 g) H_2O_2 $^1/_2$ mol O_2 [= $^1/_2$ Molvolumen = $^1/_2\,v$ (in lit)].

Das Sauerstoffvolumen V läßt sich auf zwei (im Prinzip gleichen) Wegen ermitteln:

a) Nach der Gasgleichung (2) hat man:

$$V = \frac{R\,T\,n}{p}\,; \quad R = 0{,}08206\,\frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}\,; \quad T = 273 + 18 = 291\,°\text{K};$$

$$p = 720\,\text{Torr} = 720/760\,\text{Atm}; \quad n_{O_2} = \frac{1}{2}\,n_{H_2O_2} = \frac{1}{2}\,\frac{\text{Masse } H_2O_2}{\text{Molgewicht } H_2O_2}$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \frac{1000\,\varrho \cdot \text{Gew.-\%}}{34{,}02 \cdot 100}\,.$$

Durch Einsetzen in die Gasgleichung wird:

$$\boldsymbol{V_{O_2}} = \frac{0{,}08206 \cdot 291 \cdot 1000\,\varrho \cdot \text{Gew.-\%} \cdot 760}{2 \cdot 34{,}02 \cdot 100 \cdot 720} = \frac{\mathbf{370{,}2}\,\boldsymbol{\varrho} \cdot \mathbf{Gew.\text{-}\%}}{\mathbf{100}}\ \mathbf{lit.} \qquad \text{(a)}$$

b) Man stellt in üblicher Weise die stöchiometrische Proportion auf:

$$V_{O_2} : \frac{\text{Molvolumen von } O_2\ (v_{O_2})}{2} = \text{Masse } H_2O_2 : 34{,}02\,, \qquad \text{(b)}$$

wobei sich v_{O_2} nach der Gasgleichung (1) aus dem Molvolumen unter Normalbedingungen (0° C; 760 mm Hg): 22,42 lit/mol [vgl. Gl. (4)] errechnet zu:

$$\frac{v_{O_2} \cdot 720}{291} = \frac{22{,}42 \cdot 760}{273} \qquad \text{(c)}$$

und die

$$\text{Masse } H_2O_2 = \frac{1000\,\varrho \cdot \text{Gew.-\%}}{100} \quad \text{wie oben.} \qquad \text{(d)}$$

Einsetzen von (c) und (d) in (b) ergibt für V_{O_2}:

$$V_{O_2} = \frac{1000\,\varrho \cdot \text{Gew.-\%} \cdot 22{,}42 \cdot 760 \cdot 291}{2 \cdot 720 \cdot 273 \cdot 100 \cdot 34{,}02} = \frac{370{,}2\,\varrho \cdot \text{Gew.-\%}}{100}\ \text{lit} \quad \text{wie unter (a)}.$$

Es ist ja [vgl. Gl. (4)]: $\frac{22{,}42}{273} = \{R\} = 0{,}08206$!

Einsetzen der Zahlenwerte für Dichte und Gewichtsprozent für die drei verschiedenen Fälle ergibt

für a) **100-proz. H_2O_2** entwickelt **535 lit Sauerstoff**,
b) **30-proz. H_2O_2** entwickelt **123,5 lit Sauerstoff**,
c) **3-proz. H_2O_2** entwickelt **11,21 lit Sauerstoff**

pro Liter Wasserstoffperoxyd-Lösung bei 18° C und 720 mm Hg.

Bemerkung: Man sieht, daß Sauerstoff, in Form von reinem flüssigen H_2O_2 bei Atmosphärendruck und bei Normaltemperaturen gleichsam unter der „Kittwirkung" von Wasser auf das rd. 500fache seines Normalvolumens komprimiert, in gewöhnlichen Flüssigkeitsbehältern zur Verfügung steht, was normaerweise nur unter Kompression mit über 500 Atm Druck und Abfüllung in schwere Stahlflaschen oder durch Verflüssigung nach Abkühlung auf sehr tiefe Temperaturen (—220° C) zu erreichen ist.

Da das sirupartige reine Wasserstoffperoxyd trotz der Zerfallsenergie von 23 kcal/mol H_2O_2 bei Abwesenheit von katalysierenden Verunreinigungen relativ stabil und in Aluminiumgefäßen wegen der Al_2O_3-Oxydhaut gut haltbar ist, stellt es einen brauchbaren Sauerstoffträger dar, z. B. für Stratosphärenraketen.

*Aufgabe 44

Ein Niederschlag, der sich auf einem Filter in einem Trichter befindet, hält 4 cm³ Flüssigkeit zurück, die aus n/10 NaCl-Lösung besteht. Wie oft muß man den Niederschlag durch Übergießen von jeweils 60 cm³ dest. Wasser und Abfiltrieren auswaschen, damit die Gesamtmasse des im Niederschlag festgehaltenen NaCl unter 1/100 mg sinkt?

Hierbei ist vorausgesetzt, daß das Waschwasser gleichmäßig durch das Filtergut dringt (keine Risse!) und das NaCl nicht merklich vom Filtergut adsorbiert wird.

Lösung 44. Die ursprünglich im Filtergut mit 4 cm³ Flüssigkeit aufgesaugte Menge NaCl von der Masse G wird durch Zugabe von 60 cm³ dest. Wasser auf 4 + 60 = 64 cm³ Flüssigkeit verdünnt, wovon nach Beendigung der Filtration wieder 4 cm³ im Filter zurückgehalten wird; somit beträgt die Masse G_1 des restlichen NaCl im Niederschlag $G_1 = G \cdot \frac{4}{64}$ und nach $x$maligem Auswaschen $G_x = G \cdot \left(\frac{4}{64}\right)^x$ oder allgemein

$$G_x = G\left(\frac{V_F}{V_F + V_W}\right)^x, \tag{a}$$

wo V_F das im Filter zurückgehaltene Flüssigkeitsvolumen und V_W das Volumen des jeweils zugegebenen Waschwassers bedeutet. Im obigen Fall ist

$$G = 58{,}45 \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{4}{1000}\,\text{g}. \quad (\text{Molgewicht von NaCl} = 58{,}45).$$

Somit gilt

$$\frac{58{,}45 \cdot 4}{10000}\left(\frac{4}{64}\right)^x = 10^{-5}\,[\text{g}] \quad \text{oder} \quad 16^x = 2338; \quad x = \frac{\log 2338}{\log 16} = 2{,}8.$$

Man muß also **3mal** auswaschen, um den NaCl-Gehalt des Niederschlags unter 1/100 mg zu bringen.

Bemerkung: Das Beispiel gibt etwa die Bedingungen wieder, wie sie bei quantitativen Analysen auftreten. Daher gilt die Regel, daß man einen kristallinen Niederschlag zwecks Reinigung rd. dreimal auswaschen muß. Bei gelatinösen Niederschlägen muß man meist öfter auswaschen, da beim Filtrieren leicht Bildung von Rissen und damit ungleichmäßiges Durchlaufen des Waschwassers zu beobachten ist, und außerdem Fremdstoffe hartnäckig am Gel adsorbiert werden.

Weiter erkennt man aus der Formel (a), daß die Reinigung eines Niederschlags mit einem gegebenen Waschwasservolumen a um so wirksamer ist, je kleiner man die einzelnen Waschwasserportionen $V_W = a/x$, also je zahlreicher (x) man die Auswaschungen macht. Denn es ist:

$$G_x = G\left(\frac{V_F}{V_F + a/x}\right)^x = G\left(\frac{x\,V_F}{a + x\,V_F}\right)^x = G\left(1 + \frac{a/V_F}{x}\right)^{-x}, \qquad \text{(b)}$$

d.h. eine mit wachsendem x monoton abnehmende Funktion mit dem Grenzwert ($x \to \infty$):

$$G_\infty = G\,e^{-a/V_F}. \qquad \text{(c)}$$

G_∞ stellt den maximalen Auswascheffekt dar, der mit einem gegebenen Waschwasservolumen a bei einem Aufsaugevolumen V_F des Filterguts zu erreichen ist.

VI

Dampfdruck von Flüssigkeitsmischungen und Lösungen. Azeotropie; Mischungslücken

a) Vollkommen ideale Mischungen.

In vollkommen idealen Mischungen, d.h. in Mischungen, die ohne Mischungswärme und ohne Volumen-Kontraktion oder Dilatation zustande kommen, ist der Dampfdruck einer Mischungskomponenten X_i (Partialdruck) p_i proportional dem Molenbruch x_{Fi} [vgl. Gl. (10)] über den gesamten Mischbereich (*Raoult*sches Gesetz).

$$p_i = x_{Fi}\, p_{0i}; \tag{66}$$

p_{0i} = Dampfdruck der reinen Komponenten X_i als Temperatur-Funktion, (Sättigungsdruck),

p_i = Partialdruck der Komponenten X_i,

x_{Fi} = Molenbruch der Komponenten X_i in der Mischung,

$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots = \Sigma p_i$ = Gesamtdruck über der Mischung [*Dalton*sches Gesetz; vgl. Gl. (6)], (67)

$x_{Di} = p_i/p$ = Molenbruch der Komponenten X_i in der über der Mischung befindlichen Dampfphase (nach dem Satz von *Avogadro*). (68)

Zusammen mit den identisch richtigen Beziehungen:

$$x_{F1} + x_{F2} + x_{F3} + \cdots = 1 = \sum x_{Fi}, \tag{69}$$

$$x_{D1} + x_{D2} + x_{D3} + \cdots = 1 = \sum x_{Di} \tag{70}$$

beschreiben diese Gleichungen die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der flüssigen und der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Dampfphase in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Diese Beziehungen lassen sich übersichtlich (bei leichter Verallgemeinerung auf n Komponenten) in folgender Weise darstellen:

Binäres System	Ternäres System	
$x_{F1} + x_{F2} = 1$,	$x_{F1} + x_{F2} + x_{F3} = 1$,	(71)
$x_{D1} + x_{D2} = 1$,	$x_{D1} + x_{D2} + x_{D3} = 1$,	
$x_{F1} p_{01} = p_1 = x_{D1} p$,	$x_{F1} p_{01} = p_1 = x_{D1} p$,	
$x_{F2} p_{02} = p_2 = x_{D2} p$,	$x_{F2} p_{02} = p_2 = x_{D2} p$,	
	$x_{F3} p_{03} = p_3 = x_{D3} p$.	

Hieraus folgen die Doppelsysteme zur Berechnung der Siedelinie und der Taulinie, bzw. Siedefläche und Taufläche:

Durch die Eliminierung von x_{Di} aus Gl. (71)

$x_{F1} + x_{F2} = 1\,,$	$x_{F1} + x_{F2} + x_{F3} = 1\,,$
$x_{F1}\dfrac{p_{01}}{p} + x_{F2}\dfrac{p_{02}}{p} = 1\,.$	$x_{F1}\dfrac{p_{01}}{p} + x_{F2}\dfrac{p_{02}}{p} + x_{F3}\dfrac{p_{03}}{p} = 1\,.$ (72)

Dieses System ergibt für $p = \text{const}$, $T = \text{const}$

einen Schnittpunkt von zwei Geraden auf der Siedelinie	eine Schnittgerade von zwei Ebenen auf der Siedefläche

---

Durch Eliminierung von x_{Fi} aus Gl. (71)

$x_{D1} + x_{D2} = 1\,,$	$x_{D1} + x_{D2} + x_{D3} = 1\,,$
$x_{D1}\dfrac{p}{p_{01}} + x_{D2}\dfrac{p}{p_{02}} = 1\,.$	$x_{D1}\dfrac{p}{p_{01}} + x_{D2}\dfrac{p}{p_{02}} + x_{D3}\dfrac{p}{p_{03}} = 1\,.$ (73)

Dieses System ergibt für $p = \text{const}$, $T = \text{const}$

einen Schnittpunkt von zwei Geraden auf der Taulinie	eine Schnittgerade von zwei Ebenen auf der Taufläche; Koordinierung entsprechender (konjugierter) Punkte x_{Fi} und x_{Di} auf den beiden Schnittgeraden durch: $x_{Di} = x_{Fi}\dfrac{p_{0i}}{p}\,.$

Für den praktischen Gebrauch dienen einige aus Gl. (71), (72) und (73) abgeleitete Beziehungen:

1.) $p = x_{F1}p_{01} + x_{F2}p_{02}$ | $p = x_{F1}p_{01} + x_{F2}p_{02} + x_{F3}p_{03}$ (74)

zur Berechnung des Gesamtdrucks und damit der Siedelinie (bzw. Siedefläche) bei konstanter Temperatur als Funktion von x_{Fi}; vgl. Bild 1.

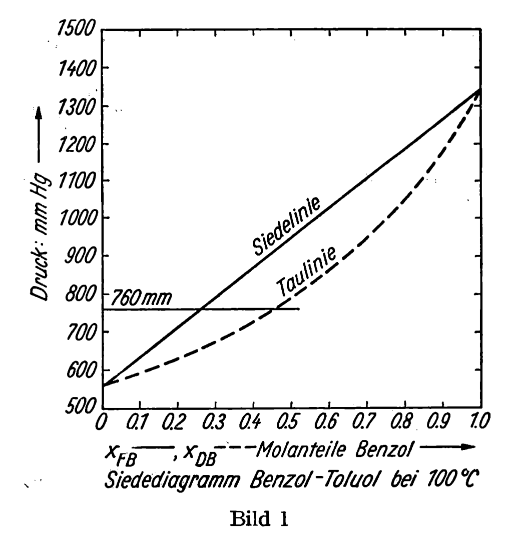


Bild 1

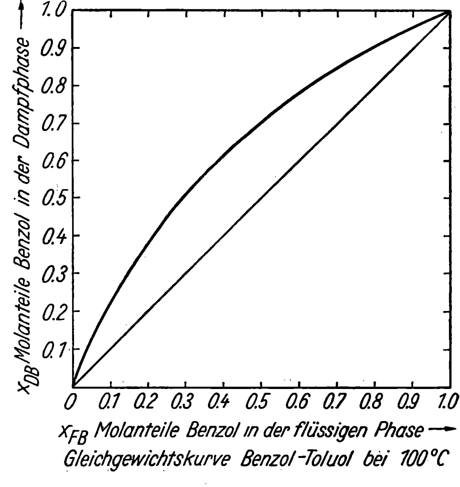


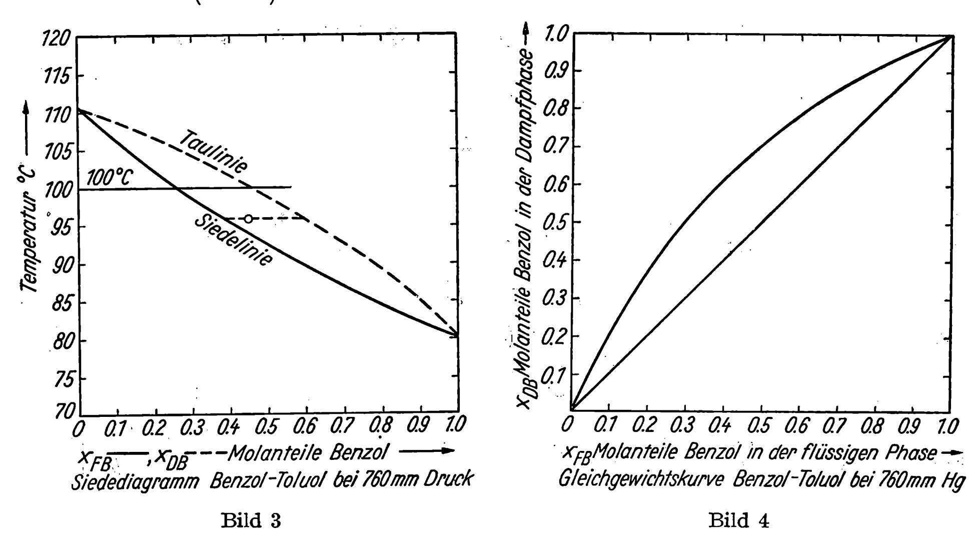
Bild 2

2.) $1/p = x_{D1}/p_{01} + x_{D2}/p_{02}$ | $1/p = x_{D1}/p_{01} + x_{D2}/p_{02} + x_{D3}/p_{03}$ (75)

zur Berechnung des Gesamtdrucks und damit der Taulinie (bzw. Taufläche) bei konstanter Temperatur als Funktion von x_{Di}; vgl. Bild 1.

3.) $x_{Di} = x_{Fi} p_{0i}/p$, $x_{Fi} = x_{Di} p/p_{0i}$ (76)

zur Berechnung der Konzentration des Dampfes x_{Di} im Gleichgewicht mit der Konzentration x_{Fi} in der Flüssigkeitsmischung in Verbindung mit 1.) und umgekehrt in Verbindung mit 2.). Es handelt sich hierbei um die Gleichgewichtskurve x_{Di} als Funktion von x_{Fi} entweder bei konstanter Temperatur (Bild 2) oder bei konstantem Druck (Bild 4).



Siedediagramm Benzol-Toluol bei 760 mm Druck

Bild 3

Gleichgewichtskurve Benzol-Toluol bei 760 mm Hg

Bild 4

4.) $x_{F1} = \dfrac{p - p_{02}}{p_{01} - p_{02}}$ | $x_{F1} = \dfrac{p - p_{02} - x_{F3}(p_{03} - p_{02})}{p_{01} - p_{02}}$ (77)

zur Berechnung der Siedelinie (bzw. Siedefläche) bei konstantem Gesamtdruck als Funktion der Temperatur (als Parameter von p_{0i}) (und als Funktion von x_{F3}); vgl. Bild 3. Hieraus läßt sich nach Gl. (76) die entsprechende Taulinie (bzw. Taufläche) bei konstantem Gesamtdruck als Funktion der Temperatur berechnen; vgl. Bild 3.

b) Ideal verdünnte Lösungen.

In idealverdünnten Lösungen als Grenzzustand beliebiger realer Gemische, in denen eine Komponente X_0 in großem Überschuß ($x_{F_0} \approx 1$) — als Lösungsmittel — vorhanden ist, gilt das *Raoult*sche Gesetz wenigstens für diese Lösungsmittelkomponente X_0 [vgl. Gl. (66)]:

$$p_0 = x_{F0} p_{00}. \tag{78}$$

Für das gelöste X_i ($x_{Fi} \approx 0$) gilt das *Henry*sche Gesetz:

$$p_i = x_{Fi} k_i, \tag{79}$$

wobei k_i eine für die Komponente X_i individuelle und temperaturabhängige Konstante des *Henry*schen Gesetzes darstellt, die im allgemeinen vom p_{0i} des *Raoult*schen Gesetzes [Gl. (66)] verschieden ist.

c) Reguläre Mischungen.

Für eine große Zahl von binären Mischungen, insbesondere für solche mit kleiner Mischungswärme von weniger als 600 bis 800 cal/mol und ohne Dipolmomente oder chemische Assoziationstendenzen, lassen sich die Mischungsgleichgewichte durch die Gesetze für reguläre Mischungen beschreiben. An die Stelle des *Raoult*schen Gesetzes Gl. (66) tritt

im symmetrischen Fall: erste Lösungswärme ${}^1\lambda_{12} \approx {}^1\lambda_{21} = {}^1\lambda$ (${}^1\lambda_{12}$ = Lösungswärme von 1 mol X_1 in unbegrenzter Menge X_2; ${}^1\lambda_{21}$ = Lösungswärme von 1 mol X_2 in unbegrenzter Menge X_1; hierbei wird ${}^1\lambda$ in erster Näherung als temperaturunabhängig angesehen)

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= p_{01}\, x_{F1} \exp. \frac{\beta}{2}\, x_{F2}^2 = p_{01}\, x_{F1} \exp. \frac{\beta}{2}\,(1 - x_{F1})^2, \\ p_2 &= p_{02}\, x_{F2} \exp. \frac{\beta}{2}\, x_{F1}^2 = p_{02}\,(1 - x_{F1}) \exp. \frac{\beta}{2}\, x_{F1}^2\,; \end{aligned}\right\}^{1)} \tag{80}$$

$$\frac{\beta}{2} = \frac{{}^1\lambda}{RT} \tag{81}$$

ist als eine, das spezielle System beschreibende individuelle, temperaturabhängige Konstante anzusehen; für die Temperaturabhängigkeit gilt nach Gl. (81):

$$\beta_1/\beta_2 = T_2/T_1\,. \tag{82}$$

Eine analytische Auswertung von Gl. (80) ergibt für die Existenz und Lage eines azeotropen Punktes (Dampfdruck-Maximum ($\beta > 0$) oder -Minimum ($\beta < 0$), Siedepunkts-Maximum ($\beta < 0$) oder -Minimum ($\beta > 0$) x_{az}, p_{az}, T_{az}:

$$x_{az\,1} = \frac{\ln(p_{01}/p_{02})}{\beta} + 1/2 = \frac{\log(p_{01}/p_{02})}{0{,}4343\,\beta} + 1/2, \text{worin } 0 < x_1 < 1\,, \text{ also } \left|\frac{\log(p_{01}/p_{02})}{0{,}4343\,\beta}\right| < 1/2$$

ist; (83)

$$p_{az} = p_{01} \exp. \frac{\beta}{2}\,(1 - x_{az\,1})^2 \quad \text{oder} \quad p_{az} = p_{02} \exp. \frac{\beta}{2}\,(x_{az\,1})^2\,. \tag{84}$$

Aus Gl. (83) wird:

$$\beta_{az} = \frac{2\log(p_{01}/p_{02})}{0{,}4343\,(2\,x_{az\,1} - 1)}\,. \tag{85}$$

Aus Gl. 84 wird:

$$\beta_{az} = \frac{2\,(\log p_{az} - x_{az\,1}\log p_{01} - x_{az\,2}\log p_{02})}{0{,}4343\; x_{az\,1}\, x_{az\,2}}\,. \tag{86}$$

Wie Gl. (83) und (84) zeigen, hängt die Existenz und die Lage eines azeotropen Punktes nicht nur von der für das spezielle Mischungssystem und dessen Lösungskräften individuellen Konstanten β, sondern auch noch von p_{01}/p_{02}, also einer physikalischen und mehr oder weniger zufälligen Größe ab.

Für die beiden Phasengrenzen I und II, x_{FI1} und x_{FII1} der (symmetrischen) Mischungslücke gilt

$$x_{FI1} = 1 - x_{FII1} = x_{FII2}\,; \quad x_{FI2} = 1 - x_{FII2} = x_{FII1}\,;$$

$$\ln\frac{1 - x_{FI1}}{x_{FI1}} = \frac{\beta}{2}\,(1 - 2\,x_{FI1}) \quad \text{oder} \quad \log\frac{1 - x_{FI1}}{x_{FI1}} = \frac{\beta}{2}\,(1 - 2\,x_{FI1}) \cdot 0{,}4343\,. \tag{87}$$

[1]) exp. x bedeutet e^x.

Diese Gleichung wird vorteilhafterweise graphisch ausgewertet

$$\left(\text{Schnittpunkte der Geraden } y = \frac{\beta}{2}(1 - 2x_{\mathrm{F\,1\,l}})\,0{,}4343 \right.$$

$$\left.\text{mit der Kurve } y = \log \frac{1 - x_{\mathrm{F\,1\,l}}}{x_{\mathrm{F\,1\,l}}}\right).$$

Der **kritische Entmischungspunkt** liegt bei $\beta_k = 4$ (Entmischung bei $\beta > 4$). (88)

Die **kritische Entmischungstemperatur** würde bei $T_k = \frac{{}^1\lambda}{2R}$ liegen, (89)

der Ausdruck ist aber wegen mangelnder Exaktheit der Voraussetzungen praktisch kaum brauchbar.

Im **unsymmetrischen Fall**: ${}^1\lambda_{12} \neq {}^1\lambda_{21}$ (Mischungslücke unsymmetrisch) kann man die Mischungsgleichgewichte durch eine (unsymmetrische) kubische Ergänzung der Gleichungen (80) beschreiben:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= p_{01}\, x_{\mathrm{F}1} \exp.\left(\frac{\beta}{2} x_{\mathrm{F}2}^2 + \frac{\gamma}{3} x_{\mathrm{F}2}^3\right),\\ p_2 &= p_{02}\, x_{\mathrm{F}2} \exp.\left(\frac{\beta+\gamma}{2} x_{\mathrm{F}1}^2 - \frac{\gamma}{3} x_{\mathrm{F}1}^3\right),\\ &\text{mit } x_{\mathrm{F}2} = 1 - x_{\mathrm{F}1}. \end{aligned}\right\} \tag{90}$$

Für ein ternäres reguläres System (symmetrischer Fall) gelten mit ${}^1\lambda_{12} = {}^1\lambda_{21}$, ${}^1\lambda_{13} = {}^1\lambda_{31}$, ${}^1\lambda_{23} = {}^1\lambda_{32}$ die folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= p_{01}\, x_{\mathrm{F}1} \exp.\frac{1}{RT}\left[{}^1\lambda_{12} x_{\mathrm{F}2}^2 + {}^1\lambda_{13} x_{\mathrm{F}3}^2 + ({}^1\lambda_{12} + {}^1\lambda_{13} - {}^1\lambda_{23})\, x_{\mathrm{F}2} x_{\mathrm{F}3}\right],\\ p_2 &= p_{02}\, x_{\mathrm{F}2} \exp.\frac{1}{RT}\left[{}^1\lambda_{12} x_{\mathrm{F}1}^2 + {}^1\lambda_{23} x_{\mathrm{F}3}^2 + ({}^1\lambda_{12} + {}^1\lambda_{23} - {}^1\lambda_{13})\, x_{\mathrm{F}1} x_{\mathrm{F}3}\right],\\ p_3 &= p_{03}\, x_{\mathrm{F}3} \exp.\frac{1}{RT}\left[{}^1\lambda_{13} x_{\mathrm{F}1}^2 + {}^1\lambda_{23} x_{\mathrm{F}2}^2 + ({}^1\lambda_{13} + {}^1\lambda_{23} - {}^1\lambda_{12})\, x_{\mathrm{F}1} x_{\mathrm{F}2}\right],\\ &\text{mit } x_{\mathrm{F}1} + x_{\mathrm{F}2} + x_{\mathrm{F}3} = 1. \end{aligned}\right\} \tag{91}$$

Die Form der Siede- und Tauflächen und die Existenz von binären und ternären azeotropen Punkten und von Mischungslücken hängt von den Vorzeichen und von der relativen Größe der ersten Lösungswärmen ${}^1\lambda_{12}$, ${}^1\lambda_{13}$, ${}^1\lambda_{23}$ ab.

Zur rechnerischen oder graphischen Bestimmung der Mengenverteilung der Mischungskomponenten auf beiden Seiten einer Mischungslücke oder allgemein einer Phasengrenze, der sogenannten **konjugierten Phasenpunkte**, deren Verbindungslinie im Zustandsdiagramm **Konnode** genannt wird, dient das **Hebelgesetz der Phasenmengen**, das unmittelbar auf dem Gesetz der Erhaltung der Massen beruht: Die Mengenverhältnisse konjugierter Phasenpunkte stehen im umgekehrten Verhältnis zu den Abschnitten, in welche der Zustandspunkt der vorgegebenen Mischung die Verbindungslinie ihrer konjugierten Phasenpunkte (also die Konnode) teilt.

Beispiel: In Bild 3 spaltet sich eine Mischung X mit der Zusammensetzung x_1 in eine Flüssigkeitsphase X_F mit der Zusammensetzung $x_{\mathrm{F}1}$ und in eine Dampfphase X_D mit der Zusammensetzung $x_{\mathrm{D}1}$ auf, und zwar in den Mengenverhältnissen (hier in mol)

$$n_{\mathrm{F}} : n_{\mathrm{D}} = (x_{\mathrm{D}1} - x_1) : (x_1 - x_{\mathrm{F}1})$$

$$\text{oder} \quad \frac{n_{\mathrm{D}}}{n_{\mathrm{F}} + n_{\mathrm{D}}} = \frac{x_1 - x_{\mathrm{F}1}}{x_{\mathrm{D}1} - x_{\mathrm{F}1}}\,; \quad \frac{n_{\mathrm{F}}}{n_{\mathrm{F}} + n_{\mathrm{D}}} = \frac{x_{\mathrm{D}1} - x_1}{x_{\mathrm{D}1} - x_{\mathrm{F}1}}. \tag{92}$$

*Aufgabe 45

Es soll der Dampfdruck und die Dampfzusammensetzung (in Vol.-%) über einem Gemisch von 67 Mol-% Benzol und 33 Mol-% Toluol bei 20° C ermittelt werden. Das System Benzol-Toluol kann als vollkommen ideales Gemisch betrachtet werden. Aus Tabellen kann man für 20° C den Dampfdruck von Benzol $p_{0\,B} = 74{,}7$ mm Hg, von Toluol $p_{0\,T} = 22{,}3$ mm Hg entnehmen.

Lösung 45. Gl. (74) ergibt für den Gesamtdruck p:

$$\boldsymbol{p} = 0{,}67 \cdot 74{,}7 + 0{,}33 \cdot 22{,}3 = 50{,}05 + 7{,}36 = \mathbf{57{,}41\ mm.} \tag{a}$$

Nach Gl. (68) [oder (76)] findet man für $x_{D\,T}$ und für $x_{D\,B}$:

$$\boldsymbol{x_{DT}} = 7{,}36/57{,}41 = \mathbf{0{,}128}, \quad \boldsymbol{x_{DB}} = 1 - 0{,}128 = \mathbf{0{,}872.} \tag{b}$$

Da nach der Regel von *Avogadro* Molanteile und Volumenanteile im idealen Gaszustand identisch sind [vgl. auch Gl. (11)], so ergibt sich aus (b):

Der Dampf über dem Flüssigkeitsgemisch von 67 Mol-% Benzol und 33 Mol-% Toluol enthält

87,2 Vol.-% Benzol und 12,8 Vol.-% Toluol. (c)

*Aufgabe 46

Analog wie in Aufgabe 45 soll der Dampfdruck und die Dampfzusammensetzung (in Gew.-%) über einem Gemisch von 39,4 Gew.-% Benzol und 60,6 Gew.-% Toluol bei 20° C ermittelt werden.

Lösung 46. Das Molekulargewicht von Benzol C_6H_6 ist $M_B = 78{,}1$ und von Toluol $C_6H_5CH_3$ ist $M_T = 92{,}1$. Die Umrechnung von Gew.-% in den Molenbruch ergibt nach Gl. (12):

$$x_{F\,B} = \frac{39{,}4}{78{,}1}\Big/\left(\frac{39{,}4}{78{,}1} + \frac{60{,}6}{92{,}1}\right) = \frac{0{,}504}{0{,}504 + 0{,}658} = 0{,}434; \quad x_{F\,T} = 1 - 0{,}434 = 0{,}566.$$

Hieraus ergibt sich mit den in Aufgabe 45 angegebenen Dampfdrucken von Benzol und Toluol bei 20° C für den Gesamtdruck p:

$$\boldsymbol{p} = 0{,}434 \cdot 74{,}7 + 0{,}566 \cdot 22{,}3 = 32{,}44 + 12{,}61 = \mathbf{45{,}05\ mm.} \tag{a}$$

Für $x_{D\,T}$ und $x_{D\,B}$ wird nach Gl. (68) [oder (76)]:

$$x_{D\,T} = 12{,}61/45{,}05 = 0{,}280, \quad x_{D\,B} = 1 - 0{,}280 = 0{,}720. \tag{b}$$

Hieraus berechnet sich die Dampfzusammensetzung in Gew.-% nach Gl. (12):

$$\xi_{DT} = \frac{0{,}28 \cdot 92{,}1}{0{,}28 \cdot 92{,}1 + 0{,}72 \cdot 78{,}1} = \frac{25{,}79}{25{,}79 + 56{,}25} = \mathbf{0{,}315};\ \xi_{DB} = 1 - 0{,}315 = \mathbf{0{,}685.} \tag{c}$$

Demnach ergibt sich aus (c), daß der Dampf über einem Flüssigkeitsgemisch von 39,4 Gew.-% Benzol und 60,6 Gew.-% Toluol eine Zusammensetzung von

68,5 Gew.-% Benzol und **31,5 Gew.-% Toluol** hat.

Bemerkung: Im Falle, daß man eine Größe durch Differenzbildung ermitteln muß, wie in Aufgabe 45 und 46 bei (b), ist es zweckmäßig die Rechnung so auszuführen, daß der Fehler für die zu berechnende Differenz möglichst klein wird. Dies wird dadurch erreicht, daß man zuerst

den kleineren Anteil x_D bzw. ξ_D, also im vorliegenden Falle x_{DT} bzw. ξ_{DT} berechnet, und dadurch vermeidet, daß man eine Differenz von zwei großen Zahlen mit großem relativem Fehler bekommt, wie es beim anderen Weg der Fall wäre.

Hat man für ein System eine größere Zahl von Umrechnungen von Mol-% in Gew.-% auszuführen, so ist es zweckmäßig und zeitsparend, wenn man eine Eichkurve anfertigt.

Die Mischungen von Benzol und Toluol kann man — wie praktisch alle Kohlenwasserstoff-Mischungen — in guter Näherung als vollkommen ideale Gemische dipolloser, chemisch ähnlicher Stoffe betrachten.

Die Dampfdrucke der reinen Stoffe bei den in Frage stehenden Temperaturen findet man — meist durch Intrapolation — aus Tabellenwerken: *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen; International Critical Tables; *J. d'Ans-E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Für die Intrapolation zeichnet man zweckmäßigerweise ein entsprechendes Stück der annähernd geradlinig verlaufenden $\log p_0 \to 1/T$-Kurve, aus der man dann die gewünschten Zwischenwerte ohne weiteres ablesen kann [vgl. auch VIII. Gl. (107) und Aufgabe 66].

*Aufgabe 47

Es soll die Zusammensetzung (in Mol-%) einer Mischung von Benzol und Toluol ermittelt werden, die bei Atmosphärendruck bei 100° C siedet. Aus Tabellen ermittelt man den Dampfdruck von Benzol bei 100°C zu $p_{0B} = 1344$ mm, von Toluol zu $p_{0T} = 559$ mm Hg.

Lösung 47. Nach Gl. (77) findet man mit $p = 760$ für Benzol:

$$x_{FB} = \frac{760 - 559}{1344 - 559} = \mathbf{0{,}256}, \quad x_{FT} = 1 - 0{,}256 = \mathbf{0{,}744}. \tag{a}$$

Hieraus mit Gl. (76):

$$x_{DB} = \frac{0{,}256 \cdot 1344}{760} = \mathbf{0{,}453}, \quad x_{DT} = 1 - 0{,}453 = \mathbf{0{,}547}. \tag{b}$$

Demnach siedet bei 100°C und Atmosphärendruck eine Mischung von 25,6 Mol-% Benzol und 74,4 Mol-% Toluol, wobei ein Dampfgemisch von 45,3 Mol- oder Vol.-% Benzol und 54,7 Mol- oder Vol.-% Toluol abdestilliert. Durch die Destillation wird also Benzol im Dampf, Toluol im Siederest angereichert; vgl. auch Bild 1 und 3.

Bemerkung: Um das Siedediagramm eines binären Gemisches von der Art des Systems Benzol-Toluol bei konstantem Druck zu gewinnen, rechnet man in gleicher Weise für eine Anzahl Temperaturen zwischen den Siedepunkten der reinen Komponenten die Werte für x_F und für x_D aus und erhält die Siedelinie und die Taulinie bei konstantem Druck (vgl. Bild 3), während man nach dem Verfahren bei Aufgabe 45 und 46 das Siedediagramm bei konstanter Temperatur gewinnt (vgl. Bild 1).

*Aufgabe 48

$G = 300$ g eines Benzol-Toluol-Gemisches mit $x_B = 45$ Mol-% Benzol wird bei einem Druck von 1 Atm auf 96°C gebracht. In welcher Weise wird das Gemisch in eine flüssige und in eine Dampfphase aufgeteilt? Zusammensetzung, Masse und Volumen der beiden Phasen?

Dichte von Benzol (fl.) $\varrho_B = 0{,}8786$ g/cm³; Molgewicht $M_B = 78{,}1$.

Dichte von Toluol (fl.) $\varrho_T = 0{,}8716$ g/cm³; Molgewicht $M_T = 92{,}1$.

Beachte das Siedediagramm in Bild 3 und Gl. (92).

Lösung 48. Man sucht den gegebenen Zustandspunkt ($x_B = 0{,}45$; $\vartheta = 96$°C) im Siedediagramm Benzol-Toluol auf (in Bild 3 eingezeichnet). Er liegt zwischen der

Siede- und der Taulinie, also in einer „Mischungslücke", und teilt sich in die beiden konjugierten Phasen (flüssig und dampfförmig) mit der Zusammensetzung

$$\boldsymbol{x_{FB} = 0{,}38} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{x_{DB} = 0{,}60} \tag{a}$$

auf, die durch die Konnode im Siedediagramm verbunden sind.

Man kann natürlich auch die Phasenzusammensetzungen x_{FB} und x_{DB} ohne Siedediagramm nach Aufgabe 47 berechnen, nachdem man aus Tabellen den Dampfdruck von Benzol bei 96°C $p_{0B} = 1{,}570$ Atm und von Toluol $p_{0T} = 0{,}646$ Atm ermittelt hat. Man hat dann nach Gl. (77) und (76) mit $p = 1$ Atm:

$$x_{FB} = \frac{1 - 0{,}646}{1{,}570 - 0{,}646} = 0{,}383; \quad x_{DB} = 1{,}570 \cdot 0{,}383 = 0{,}601\,.$$

Da der Zustandspunkt x_B die Konnode im Verhältnis 7:15 teilt, wie man aus dem Siedediagramm abliest oder mit (a) rechnerisch ermittelt:

$$(x_B - x_{FB})/(x_{DB} - x_B) = (0{,}45 - 0{,}38)/(0{,}60 - 0{,}45) = 0{,}07/0{,}15\,,$$

so hat man für das Verhältnis der Gesamtmolmengen in Flüssigkeit und Dampf:

$$\left.\begin{aligned} n_F/n_D &= (x_{DB} - x_B)/(x_B - x_{FB}) = 15/7 \\ \text{oder} \quad n_F/(n_F + n_D) &= (x_{DB} - x_B)/(x_{DB} - x_{FB}) = \frac{15}{15+7}\,; \end{aligned}\right\} \tag{b}$$

vgl. Gl. (92).

Die Gesamtmolmenge $n = n_F + n_D$ erhält man nach Gl. (9) aus $G = 300$ g durch Division mit dem mittleren Molgewicht $\overline{M}$ der Mischung:

$$n = n_F + n_D = \frac{G}{\overline{M}} = \frac{G}{x_B M_B + x_T M_T} = \frac{300}{0{,}45 \cdot 78{,}1 + 0{,}55 \cdot 92{,}1}\,\text{mol}\,. \tag{c}$$

Somit ergibt sich aus (a), (b) und (c) für die Verteilung auf flüssige und Dampfphase in Mol:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{n_F} &= \frac{G}{x_B M_B + x_T M_T} \cdot \frac{x_{DB} - x_B}{x_{DB} - x_{FB}} = \frac{300}{85{,}8} \cdot \frac{15}{22} = \boldsymbol{2{,}38_3\,\text{mol}}, \\ \boldsymbol{n_D} &= \frac{G}{x_B M_B + x_T M_T} \cdot \frac{x_B - x_{FB}}{x_{DB} - x_{FB}} = \frac{300}{85{,}8} \cdot \frac{7}{22} = \boldsymbol{1{,}11_2\,\text{mol}}. \end{aligned}\right\} \tag{d}$$

Die Massenverteilung erhält man durch Multiplikation der Molmengen mit den mittleren Molgewichten der flüssigen und der Dampfphase $\overline{M}_F$ und $\overline{M}_D$:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{\overline{M}_F} &= x_{FB} M_B + x_{FT} M_T = 0{,}38 \cdot 78{,}1 + 0{,}62 \cdot 92{,}1 = \boldsymbol{86{,}8}, \\ \boldsymbol{\overline{M}_D} &= x_{DB} M_B + x_{FT} M_T = 0{,}60 \cdot 78{,}1 + 0{,}40 \cdot 92{,}1 = \boldsymbol{83{,}7}; \end{aligned}\right\} \tag{e}$$

also:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{G_F} &= n_F \cdot \overline{M}_F = 2{,}383 \cdot 86{,}8 = \boldsymbol{206{,}9\,g}, \\ \boldsymbol{G_D} &= n_D \cdot \overline{M}_D = 1{,}112 \cdot 83{,}7 = \boldsymbol{93{,}1\,g}, \\ &\text{zusammen} \quad \boldsymbol{300{,}0\,g}. \end{aligned}\right\} \tag{f}$$

Schließlich findet man die Phasenvolumina in folgender Weise: Für die Dampfphase durch Multiplikation der Molmenge n_D mit dem Molvolumen bei 96°C nach den Gleichungen (1) und (4), also

$$\boldsymbol{V_D} = n_D \cdot 22{,}4\,\text{lit mol}^{-1} \cdot T/T_0 = 1{,}112 \cdot 22{,}4 \cdot (273 + 96)/273 = \boldsymbol{33{,}7\,\text{lit}}; \tag{g}$$

für die flüssige Phase durch Multiplikation der Molmenge n_F mit dem Molvolumen v_F der Flüssigkeitsmischung (unter Vernachlässigung der geringen Temperaturabhängigkeit) nach Gl. (63); also:

$$\left.\begin{aligned} V_F &= n_F \cdot v_F = n_F\,(x_{FB}\,v_B + x_{FT}\,v_T) = n_F\,(x_{FB}\,M_B/\varrho_B + x_{FT}\,M_T/\varrho_T) \\ &= 2{,}383\left(\frac{0{,}38 \cdot 78{,}1}{0{,}8786} + \frac{0{,}62 \cdot 92{,}1}{0{,}8716}\right) = \mathbf{237\ cm^3}. \end{aligned}\right\} \quad \text{(h)}$$

Bemerkung: Es gibt vielerlei Wege zur rechnerischen Lösung dieses Problems. Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß man sehr oft vorteilhafterweise das Siedediagramm mit den Massenanteilen der Mischkomponenten als Abszisse verwendet, insbesondere, wenn nur nach der gewichtsmäßigen Verteilung auf die verschiedenen Phasen gefragt ist. In diesem Fall kann man nach Ermittlung der Massenanteile von Benzol in den beiden Phasen, ξ_{FB} und ξ_{DB}, die Gesamtmassenverteilung auf die beiden Phasen, G_F und G_D, nach dem Hebelgesetz sofort analog (d) gewinnen;

$$G_F = G\,\frac{\xi_{DB} - \xi_B}{\xi_{DB} - \xi_{FB}}, \qquad G_D = G\,\frac{\xi_B - \xi_{FB}}{\xi_{DB} - \xi_{FB}}. \qquad \begin{pmatrix}\xi_B = \text{Massenanteile Benzol in der} \\ \text{gegebenen Mischung mit der Masse} \\ G = G_F + G_D\end{pmatrix} \quad \text{(i)}$$

*Aufgabe 49

Ein Schmieröl wurde durch Raffination mit Propan veredelt (durch Ausfällung asphaltartiger Stoffe). Eine Analyse ergibt, daß das Schmieröl noch 0,075 Gew.-% Propan enthält. Ist dieser kleine Propangehalt zu vernachlässigen oder kann dessen Dampfdruck zu explosiven Propanluftgemischen in den Schmieröltanks führen? Wenn ja, bis zu welchem Grade muß das Schmieröl (durch „Strippen" mit Wasserdampf) von Propanresten befreit werden (fünffache Sicherheit!)?

Explosionsgrenzen von Propan: 2,4 bis 9,5 Vol.-% Propan in Luft.

Molekulargewicht von Propan, C_3H_8, $M_P = 44$; Dampfdruck bei 24° C : $p_{0P} = 10$ Atm, Molekulargewicht von Schmieröl M_{Sch} = rd. 300; Dampfdruck zu vernachlässigen.

Lösung 49. Man errechnet aus dem gegebenen Gehalt an Propan (in Gew.-%) den Molanteil Propan, und damit nach dem *Raoult*schen Gesetz Gl. (66) den Partialdruck von Propan p_P über dem Schmieröl. Dieser ergibt mit dem Gesamtdruck $p = 1$ Atm den Volumenanteil Propan in der Luft über dem Schmieröl nach Gl. (68).

Der Molanteil Propan im Schmieröl ist nach Gl. (12) (unter Vernachlässigung größenordnungsmäßig kleiner Größen in der Nennersumme):

$$x_{FP} = \frac{\frac{0{,}075}{44}}{\frac{100}{300}} = 0{,}0051\,. \qquad \text{(a)}$$

Aus (a) folgt der Partialdruck von Propan über dem Schmieröl p_P nach Gl. (66):

$$p_P = x_{FP}\,p_{0P} = 0{,}0051 \cdot 10 = 0{,}051 \text{ Atm}. \qquad \text{(b)}$$

Bei einem Außendruck von 1 Atm bedeutet (b), daß **über dem Schmieröl** im geschlossenen Tank

$$100\,p_P/p = \frac{0{,}051}{1} \cdot 100 = \mathbf{5{,}1\ Vol.\text{-}\%\ Propan} \qquad \text{(c)}$$

enthalten sind. Somit ist das Propanluftgemisch mitten innerhalb der Explosionsgrenzen (2,4 bis 9,5 Vol.-% Propan), und damit der an sich geringe Propangehalt des Schmieröls nicht tragbar.

Man muß das Propan aus dem Schmieröl soweit entfernen, daß höchstens noch ein Gehalt von 0,5 Vol.-% Propan in der Luft über dem Schmieröl vorhanden ist (Sicherheitskoeffizient 5:1). Demnach:

$$p_P = \frac{0{,}5}{100} \cdot 1 = 0{,}005 \text{ Atm}; \; x_{FP} = p_P/p_{0P} = 0{,}005/10 = 0{,}0005 \text{ und nach Gl. (12)}$$

$$\xi_{FP} = \frac{0{,}0005 \cdot 44}{1 \cdot 300} = 0{,}0073 \cdot 10^{-2} = \mathbf{0{,}0073\ Gew.\text{-}\%\ Propan\ im\ Schmieröl}$$

als obere Grenze. (d)

Bemerkung: Ein qualitatives Urteil über ein Schmieröl erhält man durch eine Flammpunktsuntersuchung. Die Schmieröle haben je nach ihrer Konsistenz und je nach dem Verwendungszweck Flammpunkte zwischen 160° und 320°C. Bei Entwertung des Schmieröls durch Schmierölverdünnung (mit Benzin oder Dieselöl) sinkt der Flammpunkt. Bei einer Flammpunktsuntersuchung eines Schmieröls auf Propan muß mit besonderer Sorgfalt die Flammpunktsbeobachtung schon bei gewöhnlicher Temperatur einsetzen (Flammpunkt des Propans), und nicht etwa erst nach dem Anwärmen des Öls auf rd. 50 bis 100°C, wie man es bei normalen Flammpunktsuntersuchungen von Schmierölen der Zeitersparnis wegen zu tun pflegt. Bei einem derartigen fehlerhaften Vorgehen besteht die Gefahr, daß der erste, vom Propan herrührende Flammpunkt übersehen wird, da bei 50°C bis 100°C ein Großteil des Propans ausgetrieben ist, so daß dann nur noch der Flammpunkt des propanfreien Schmieröls beobachtet wird und somit die Untersuchung wertlos ist.

° Aufgabe 50

Zwecks Stabilisierung der Zusammensetzung müssen aus Treibstoffen das darin gelöste Butan (C_4), Propan (C_3), Äthan (C_2), Methan (C_2) und die Inertgase H_2, N_2, CO_2 usw. mit hohem Dampfdruck entfernt werden. Butan und Propan werden in Flaschen durch Kompression verflüssigt und als „Flüssiggas" verwendet. Dazu kann man noch soviel von dem billigen Äthan dazugeben, daß der zulässige Belastungdruck der Flüssigkeitsflaschen nicht überschritten wird. Es besteht nun das folgende Problem:

Wieviel Äthan kann man bei bekannter Zusammensetzung des Stabilisierabgases jeweils zum Flüssiggas zugeben und somit zum hohen Flüssiggaspreis absetzen und wieviel muß man zum Kraftgas geben und damit nur mit dem niedrigeren Preis, der sich nach dem Heizwert richtet, einsetzen?

Die Höchstbelastung der Flüssiggasflaschen ist bei 40°C 17 Atm nach Vorschrift. Zwei in Frage stehende Stabilisierabgase weisen folgende Gasanalysen auf:

Stabilisierabgase:		C_4	C_3	C_2	C_1	H_2	N_2	CO_2	zusammen
Fall I:	Vol.-%	47,0	48,0	3,6	0,1	0,1	0,8	0,4	100,0
Fall II:	Vol.-%	35,0	38,0	21,0	2,4	0,8	2,8	—	100,0

C_4 (Butan) besteht aus 60% n-Butan und 40% i-Butan.

Dampfdruck von C_2 (Äthan) bei 40° C $p_{02} = 58$ Atm[1]),
Dampfdruck von C_3 (Propan) bei 40° C $p_{03} = 15$ Atm,
Dampfdruck von n-Butan bei 40° C ${}^{n}p_{04} = 4{,}3$ Atm
Dampfdruck von i-Butan bei 40°C ${}^{i}p_{04} = 5{,}7$ Atm ; $p_{04} = 4{,}86$ Atm[2])

---

[1]) Ein Dampfdruck von Äthan bei 40°C ist an und für sich nicht realisierbar, da schon bei 35°C die kritische Temperatur liegt mit einem kritischen Druck von 49 Atm. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß man in diesem wie in ähnlichen Fällen zu richtigen Ergebnissen gelangt, wenn man die Dampfdruckkurve des fraglichen Stoffes entsprechend den Ausführungen zu Gl. (108) über den kritischen Punkt hinaus extrapoliert; vgl. auch Aufgabe 68. Auf diese Weise wurde der obige Dampfdruckwert von Äthan gewonnen.

[2]) Methan und die Inertgase haben so hohe Dampfdrucke, daß die Löslichkeit in der flüssigen Phase praktisch zu vernachlässigen ist. Die beiden Butane haben so nahe beieinanderliegende

Lösung 50. Nach Abtrennung von C_1 und der Inertgase (1,4 bzw. 6,0 Vol.-%) wird die Zusammensetzung der Stabilisierabgase ermittelt: Man rechnet auf $C_2 + C_3 + C_4 = 100$ um durch Multiplikation der Gasanalysenwerte mit $\frac{100}{100 - 1,4}$, bzw. mit $\frac{100}{100 - 6,0}$. Die resultierenden Vol.-% des ternären Systems sind bekanntlich für ideale Gase nach der *Avogadro*-Regel mit den Mol-% identisch; vgl. auch Gl. (11). Es ergeben sich hiernach für die beiden Stabilisierabgase die folgenden Molenbrüche:

	x_4 (C_4)	x_3 (C_3)	x_2 (C_2)	zusammen	
Fall I:	0,476	0,487	0,037	1,00	(a)
Fall II:	0,372	0,404	0,224	1,00	

Mit den oben angegebenen Dampfdruckwerten wird die Gleichung für den Gesamtdruck p des Flüssiggases der Zusammensetzung (a) bei 40°C nach Gl. (74):

$$p = 58\,x_2 + 15\,x_3 + 4,86\,x_4\,. \tag{b}$$

A. Algebraische Berechnung.

Setzt man in die Gleichung (b) die aus den Gasanalysen ermittelten Molenbrüche (a) ein, so erhält man für den Gesamtdruck im

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Fall I:} & p = 58 \cdot 0,037 + 15 \cdot 0,487 + 4,86 \cdot 0,476 = \mathbf{11,76\ Atm,} \\ \text{Fall II:} & p = 58 \cdot 0,224 + 15 \cdot 0,404 + 4,86 \cdot 0,372 = \mathbf{20,86\ Atm.}\end{array}\right\} \tag{c}$$

Im Fall I ist also der Gesamtdruck des kondensierten Flüssiggases kleiner als 17 Atm; man kann demnach das gesamte Äthan im Stabilisierabgas lassen.

Im Fall II dagegen ist der Gesamtdruck größer als der für die Flaschen zulässige Höchstdruck von 17 Atm; man muß daher einen Teil des Äthans abtrennen. Wenn man reines Äthan wegnimmt, so bleibt das Verhältnis von C_3/C_4 konstant, also im Fall II:

$$x_3'/x_4' = x_3/x_4 = 0,404/0,372\,; \tag{d}$$

außerdem hat man

$$x_3' + x_4' = 1 - x_2'\,; \tag{e}$$

schließlich hat man für den Höchstdruck $p = 17$ Atm nach (b):

$$17 = 58\,x_2' + 15\,x_3' + 4,86\,x_4'\,. \tag{f}$$

Aus den drei Gleichungen (d), (e) und (f) kann man die Zusammensetzung des Flüssiggases ausrechnen, das für den Fall II nach Abtrennung von Äthan den zulässigen Höchstdruck von 17 Atm hat. Man findet durch Elimination von x_3' und x_4' für x_2':

$$17 = 58\,x_2' + (15 \cdot 0,404 + 4,86 \cdot 0,372)\,(1 - x_2')/(0,404 + 0,372)\,; \tag{g}$$

hieraus für x_2':

$$\mathbf{x_2' = 0,143 \text{ und } x_3' = 0,446,\ x_4' = 0,411.} \tag{h}$$

Dampfdrucke, daß ohne praktische Minderung der Genauigkeit der Rechnung ein Durchschnittswert entsprechend der Zusammensetzung eingesetzt werden kann. Hierdurch wird das vorliegende System auf ein ternäres System reduziert, was die rechnerische Behandlung erheblich vereinfacht, insbesondere im Hinblick auf die graphische Darstellung. Für p_{04} ergibt sich somit:

$$p_{04} = \frac{60 \cdot 4,3 + 40 \cdot 5,7}{100} = 4,86 \text{ Atm}$$

als Dampfdruck des Butangemisches bei 40°C.

Das Gasgemisch (a) für Fall II wird also in ein der Vorschrift entsprechendes Flüssiggas (h) und in Äthan aufgeteilt. Die Mengenverhältnisse in Molanteilen oder Volumanteilen lassen sich unmittelbar nach dem Hebelgesetz [Gl. (92)] berechnen:

$$\frac{n_{\text{Äthan (abgetrennt)}}}{n_{\text{Gesamtgasgemisch}}} = \frac{x_2 - x_2'}{x_{D_2} - x_2'} = \frac{0{,}224 - 0{,}143}{1{,}000 - 0{,}143} = 0{,}0945 = \mathbf{9{,}45\ Vol.\text{-}\%}; \qquad \text{(i)}$$

(Dampfphase = reines Äthan, also $x_{D2} = 1{,}000$).

Aus dem Gasgemisch (a), Fall II, müssen also 9,45 Vol.-% Äthan abgetrennt werden. Auf die ursprüngliche Gasanalyse (Fall II) zurückgerechnet, ergibt das:

$$9{,}45\,(100 - 6{,}0)/100 = 8{,}9\ \text{Vol.-\%}.$$

Somit müssen aus dem Stabilisierabgas (Fall II) außer C_1 und den Inertgasen (zusammen 6,0%) von den 21,0% Äthan noch 8,9% abgetrennt werden, um ein vorschriftsgemäßes Flüssiggas mit einem Dampfdruck von maximal 17 Atm bei 40°C zu gewinnen.

B. Graphische Berechnung.

Wesentlich einfacher, übersichtlicher und – insbesondere für Serienauswertungen – schneller läßt sich das Resultat durch graphische Behandlung dieses ternären Systems in Dreieckskoordinaten gewinnen.

Dreieckskoordinaten. Für die graphische Darstellung von ternären Gemischen benutzt man das gleichseitige Dreieck. Die Summe der Koordinaten x_1, x_2, x_3 eines Punktes P, in der Normierung von Bild 5, ist aus geometrischen Gründen ersichtlich gleich der Seitenlänge, also $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ bzw. 100, je nachdem man Molenbrüche oder Prozente aufträgt.

Die folgenden Linien im Koordinatendreieck sind bemerkenswert:

1. Auf einer Parallele zu einer Dreiecksseite ist die Konzentration einer Komponente dauernd konstant.

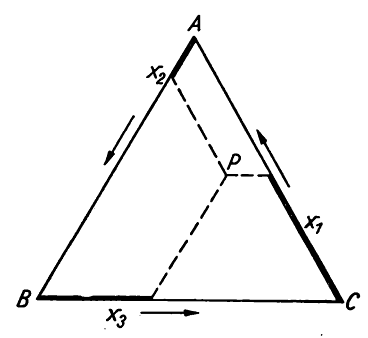


Bild 5. Darstellung eines ternären Gemisches in Dreieckskoordinaten

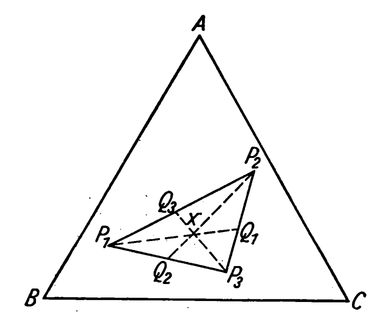


Bild 6. Vermischung von ternären Gemischen in Dreieckskoordinaten-Darstellung

2. Auf einer Ecktransversalen ist das Verhältnis von zwei Konzentrationen dauernd konstant, z.B. beim Verdünnen oder Konzentrieren durch Zugabe bzw. Abtrennung einer dritten Komponenten.

Bei der Vermischung oder Trennung von zwei Systemen oder Phasen gilt das Hebelgesetz-analog Gl. (92).

Bei der Vermischung oder Trennung von drei Systemen oder Phasen P_1, P_2, P_3 (Bild 6) liegt der Bildpunkt X für die Mischung im Schwerpunkt des Dreiecks, das durch die Bildpunkte P_1, P_2, P_3 gebildet wird und an dessen Ecken die jeweiligen Mengen als Gewichte hängen. Zieht

man von den Ecken des Dreiecks P_1, P_2, P_3 durch den Schwerpunkt X die Ecktransversalen, so gewinnt man an den gegenüberliegenden Dreiecksseiten drei Schnittpunkte Q_1, Q_2, Q_3. Die Mengenanteile der drei Mischungen sind gegeben durch die Verhältnisse der unteren Abschnitte auf den entsprechenden Ecktransversalen zu den ganzen Ecktransversalen, also z.B. für P_1 durch $XQ_1 : P_1Q_1$.

Im Koordinatendreieck (Bild 7) sind die Molenbrüche von C_2 (x_2), C_3 (x_3) und C_4 (x_4) in üblicher Weise aufgetragen. Zunächst trägt man die durch (b) bestimmte

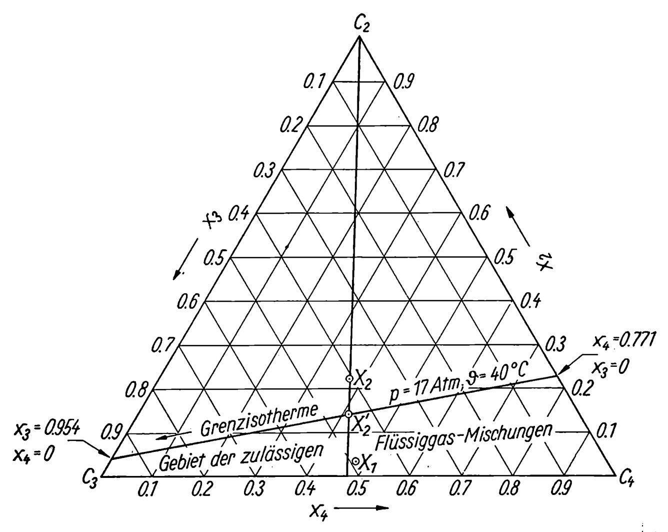


Bild 7. Isotherme für $p = 17$ Atm; $\vartheta = 40°$C für das Gemisch: Butan-Propan-Äthan

Gleichung für den Gesamtdruck p des Flüssiggases bei 40°C für den zulässigen Maximaldruck von $p = 17$ Atm in die Figur ein; man hat unter Elimination von $x_2 = 1 - x_3 - x_4$:

$$\left.\begin{aligned} 17 &= 58\,(1 - x_3 - x_4) + 15\,x_3 + 4{,}86\,x_4 \\ \text{oder}\quad 41 &= 43\,x_3 + 53{,}14\,x_4 \quad \text{als Gleichung einer Geraden.} \end{aligned}\right\} \tag{k}$$

An der Stelle $x_4 = 0$ wird $x_3 = 0{,}954$, an der Stelle $x_3 = 0$ wird $x_4 = 0{,}771$.

Diese beiden Bildpunkte (in Bild 7 eingetragen) geben die Lage der Grenzgeraden (Isotherme bei 40°C) für $p = 17$ Atm. Mischungen, deren Bildpunkte ü b e r dieser Flüssigkeitsisothermen bei 17 Atm und 40°C liegen, d.h. auf der Seite nach der Dreiecksspitze C_2 hin, haben zu großen Äthangehalt und einen Dampfdruck, der größer als 17 Atm ist, während für Bildpunkte unterhalb dieser Grenzisothermen der Dampfdruck kleiner als 17 Atm ist. Trägt man die für Fall I und für Fall II [vgl. (a)] gegebenen Bildpunkte der Mischungszusammensetzung X_1, bzw. X_2, in Bild 7 ein, so erkennt man, daß X_1 unterhalb, X_2 dagegen überhalb der Grenzisothermen liegt. Das bedeutet also, daß im Fall I das anfallende Stabilisierabgas ohne weiteres als Flüssiggas verwendet werden kann (nach Entfernung von Methan und der Inertgase). Im Fall II muß Äthan entfernt werden. Hierbei bewegt sich nach den obigen Ausführungen der Bildpunkt von X_2 auf der Ecktransversalen durch die C_2-Ecke und durch X_2 abwärts; der Schnittpunkt dieser Transversalen mit der 17-Atm-Linie, X_2', stellt die Zusammensetzung des im Fall II durch Entfernung von Äthan gewonnenen Flüssiggases mit dem vorgeschriebenen Maximaldruck von 17 Atm, also mit der maxi-

malen Menge Äthan dar. Aus dem Bild 7 liest man für X'_2 ab: $x'_2 = 0{,}143$, $x'_3 = 0{,}446$, $x'_4 = 0{,}411$. Den Molanteil oder Volumanteil des zu trennenden Äthans findet man hieraus wie unter (i) oder durch unmittelbare Ausmessung der Strecken X'_2X_2 und X'_2C_2 in der Figur und Bildung des Verhältnisses $X'_2X_2/X'_2C_2 = 0{,}0945$ oder **9,45 Vol.-%.**

° Aufgabe 51

Aus einem methan- und inertgasfreien Stabilisierabgas von der Zusammensetzung X, vgl. Aufgabe 50 (a), Fall II:

$$\left.\begin{array}{r} \text{Butan: } 37{,}2\ \text{Vol.-\%}\ (x_4 = 0{,}372)\,, \\ \text{Propan: } 40{,}4\ \text{Vol.-\%}\ (x_3 = 0{,}404)\,, \\ \text{Äthan: } 22{,}4\ \text{Vol.-\%}\ (x_2 = 0{,}224)\,, \end{array}\right\} X$$

soll unmittelbar durch Kompression in einem Kompressor mit einer Kühlwassertemperatur von 17 °C eine maximale Menge zu einem Flüssiggas kondensiert werden, dessen Dampfdruck bei 40 °C vorschriftsgemäß 17 Atm nicht überschreitet[1]). Wie groß muß der Kompressionsdruck sein und wie ist die Zusammensetzung X_F des kondensierten Flüssiggases und die Zusammensetzung X_D des nicht kondensierten Restgases?

Man benutze die Ergebnisse der Aufgabe 50:

a) Zusammensetzung X′ des vorschriftsgemäßen Flüssiggases nach Abtrennung der entsprechenden Menge von reinem Äthan aus X [Aufgabe 50 (h) und Bild 7]:

$$x'_2 = 0{,}143\,, \quad x'_3 = 0{,}446\,, \quad x'_4 = 0{,}411\,;$$

b) die Grenzisotherme des Gebiets der zulässigen Flüssiggasmischungen [Aufgabe 50 (k) und Bild 7].

Aus Tabellen findet man für die Dampfdrucke bei 17 °C für

Äthan: $p_{0\,2} = 37$ Atm; Propan: $p_{0\,3} = 8{,}5$ Atm; Butan: $p_{0\,4} = 2{,}5$ Atm (Mischwert aus n-C_4, ${}^{n}p_{0\,4} = 2{,}2$ Atm und aus i-C_4, ${}^{i}p_{0\,4} = 2{,}7$ Atm).

Lösung 51. In Bild 7 ist die Grenzisotherme eingezeichnet, die den Bereich der nach der Vorschrift möglichen Zusammensetzungen für Flüssiggas nach oben abgrenzt. Die Frage ist nun: Was für einen Kompressionsdruck p muß man verwenden, damit bei 17 °C aus dem Gasgemisch X sofort ein vorschriftsgemäßes Flüssiggas in der vorteilhaften Zusammensetzung X_F auf der Grenzisothermen und in der Nähe von X′ (siehe oben) kondensiert, und wie groß ist die Gleichgewichtszusammensetzung der zugehörigen Dampfphase X_D?

Mit den oben gegebenen Koordinaten von X′ erhält man für den Dampfdruck dieser auf der Grenzisothermen liegenden Flüssiggasmischung bei 17 °C nach Gl. (74) und damit als Kompressionsdruck:

$$\boldsymbol{p} = 37 \cdot 0{,}143 + 8{,}5 \cdot 0{,}446 + 2{,}5 \cdot 0{,}411 = \mathbf{10{,}1\ Atm.} \tag{a}$$

Analog wie bei Aufgabe 50 (k) findet man demnach als Gleichung für diese Flüssigkeitsisotherme:

$$10{,}1 = 37\,(1 - x_{F\,3} - x_{F\,4}) + 8{,}5\,x_{F\,3} + 2{,}5\,x_{F\,4} \quad \text{oder} \quad 26{,}9 = 28{,}5\,x_{F\,3} + 34{,}5\,x_{F\,4}\,. \tag{b}$$

[1]) Die Gewinnung eines vorschriftsmäßigen Flüssiggases durch Abtrennung einer bestimmten Menge von reinem Äthan (einschl. des Methans und der Inertgase) aus einem Stabilisierabgas, wie es in Aufgabe 50 verlangt wird, kann technisch in einer *Linde*-Fraktionieranlage durchgeführt werden.

Die Begrenzungspunkte dieser Geraden sind: $x_{F4} = 0$; $x_{F3} = 0{,}944$ und $x_{F3} = 0$; $x_{F4} = 0{,}780$. Ein Vergleich mit der Grenzisothermen (k) der Aufgabe 50 (Bild 7) zeigt, daß jene mit der oben berechneten Flüssigkeitsisothermen (b) für 17°C und 10,1 Atm praktisch zusammenfällt und genau durch den Bildpunkt X′ (Bild 7) geht.

Nunmehr zeichnet man die Flüssigkeitsisotherme (b) und die zugehörige Dampfisotherme, die man am besten mit Gl. (76) aus (b) berechnet, auf Dreieckskoordinatenpapier auf (Bild 8), zusammen mit einigen Konnoden [vgl. die Bemerkungen zu Gl. (92)] in der Umgebung des Bildpunktes X; so kann man ohne Schwierigkeit die

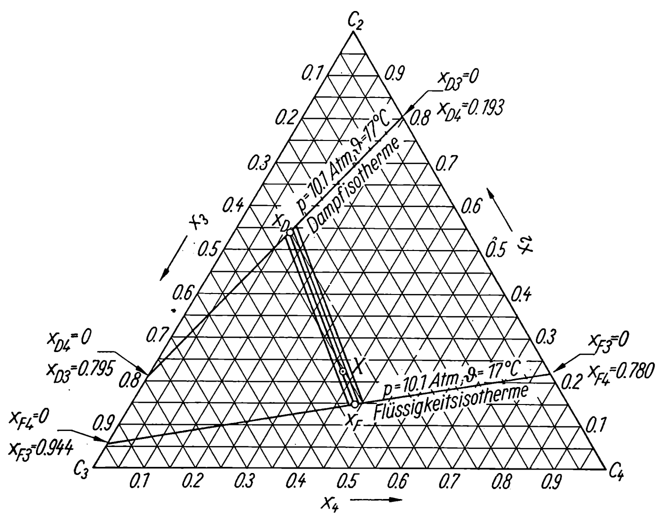


Bild 8. Siedediagramm mit Konnoden für das Gemisch: Butan-Propan-Äthan ($p = 10{,}1$ Atm; $\vartheta = 17°$ C)

Konnode, die durch X selbst geht, durch Intrapolation zeichnen und damit die konjugierten Bildpunkte auf der Flüssigkeitsisothermen X_F und auf der Dampfisothermen X_D, auf einer Konnodenlinie mit X, wie folgt, graphisch ermitteln:

Die den Begrenzungspunkten der Flüssigkeitsisothermen (b) (Bild 8) konjugierten Begrenzungspunkte der Dampfisothermen sind nach Gl. (76):

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{x_{D3}} &= x_{F3}\,p_{03}/p = 0{,}944 \cdot 8{,}5/10{,}1 = \mathbf{0{,}795}; \quad \boldsymbol{x_{D4}} = \mathbf{0}; \\ \boldsymbol{x_{D3}} &= \mathbf{0}; \quad \boldsymbol{x_{D4}} = x_{F4}\,p_{04}/p = 0{,}780 \cdot 2{,}5/10{,}1 = \mathbf{0{,}193}. \end{aligned}\right\} \tag{c}$$

Hierdurch ist die Lage der Dampfisothermen bestimmt (Bild 8). Nun zeichnet man einige Konnoden in der Umgebung des Bildpunktes X von Fall II ($x_2 = 0{,}224$; $x_3 = 0{,}404$; $x_4 = 0{,}372$), z.B. für die Bildpunkte auf der Flüssigkeitsisothermen mit den Koordinaten

$x_{F3} = 0{,}40$; 0,41; 0,42; 0,43; die konjugierten x_{D3} auf der Dampfisothermen sind nach Gl. (76) und (c):

$x_{D3} = 0{,}337$; 0,345; 0,354; 0,362.

Nach Einzeichnung dieser Werte und der sie verbindenden Konnoden in Bild 8 sieht man, daß der Bildpunkt X von der Konnode zwischen $x_{F3} = 0{,}41$ und $x_{D3} = 0{,}345$ und von der Konnode zwischen $x_{F3} = 0{,}42$ und $x_{D3} = 0{,}354$ eingegabelt wird. Hiermit können ohne weiteres durch Intrapolation die konjugierten Punkte X_F und X_D der

Flüssigkeits- und Dampfisothermen abgelesen werden, deren Konnode genau durch X geht; man findet

$$\left.\begin{array}{l} \text{für } \mathbf{X_F}: \boldsymbol{x_{F2}} = \mathbf{0{,}147}; \quad \boldsymbol{x_{F3}} = \mathbf{0{,}418}; \quad \boldsymbol{x_{F4}} = \mathbf{0{,}435}, \\ \text{für } \mathbf{X_D}: \boldsymbol{x_{D2}} = \mathbf{0{,}540}; \quad \boldsymbol{x_{D3}} = \mathbf{0{,}352}; \quad \boldsymbol{x_{D4}} = \mathbf{0{,}108}. \end{array}\right\} \qquad \text{(d)}$$

Mit (d) hat man nun die Zusammensetzung der flüssigen Phase (Flüssiggas mit vorgeschriebener Zusammensetzung) X_F und der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Dampfphase X_D (Restgas), in welche sich ein C_1- und inertgasfreies Stabilisierabgas von der Zusammensetzung X durch Kompression auf 10,1 Atm und Abkühlung auf 17°C infolge Kondensation spaltet.

Bemerkung: Das oben graphisch behandelte Problem, die Zerlegung eines idealen ternären Gemisches X (x_2, x_3, x_4) bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck in eine flüssige Phase X_F (x_{F2}, x_{F3}, x_{F4}) und in die damit im Gleichgewicht stehende Dampfphase X_D (x_{D2}, x_{D3}, x_{D4}) zu bestimmen, ist von allgemeiner Bedeutung und kann auch – allerdings meist mit unübersichtlichen numerischen Rechnungen verbunden – algebraisch gelöst werden.

Denn man hat zur Bestimmung der 6 Unbekannten x_{F2}, x_{F3}, x_{F4}, x_{D2}, x_{D3}, x_{D4} die folgenden 6 Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{ll} 1. & x_{F2} + x_{F3} + x_{F4} = 1 \\ 2. & x_{D2} + x_{D3} + x_{D4} = 1 \end{array}\right\} \text{ Definitionsgleichungen (69) und (70),}$$

$$3. \quad p = p_{02} x_{F2} + p_{03} x_{F3} + p_{04} x_{F4} \quad \text{Flüssigkeitsisotherme (74),}$$

$$\left.\begin{array}{ll} 4. & x_{D3} = x_{F3} p_{03}/p \\ 5. & x_{D4} = x_{F4} p_{04}/p \end{array}\right\} \text{ Konjugierte Punkte der Dampfisothermen (76).}$$

6. Der algebraische Ausdruck dafür, daß die drei Bildpunkte für X_D, X, X_F auf einer Geraden, ihrer Konnode, liegen, lautet:

$$\begin{vmatrix} x_{D2} & x_{D3} & x_{D4} \\ x_2 & x_3 & x_4 \\ x_{F2} & x_{F3} & x_{F4} \end{vmatrix} = 0, \quad \text{oder entwickelt:} \quad \frac{x_{D4} - x_{F4}}{x_4 - x_{F4}} = \frac{x_{D2} - x_{F2}}{x_2 - x_{F2}}.$$

°Aufgabe 52

In Aufgabe 51 wurde ein Stabilisierabgas von der Zusammensetzung (vgl. Aufgabe 50, Fall II):

C_4	C_3	C_2	C_1	H_2	N_2
35,0	38,0	21,0	2,4	0,8	2,8 Vol.-%,

$$\underbrace{2{,}4 \quad 0{,}8 \quad 2{,}8}_{R = 6{,}0\% \, C_1 + \text{Inertgase}}$$

bzw. nach Abzweigung von C_1 und der Inertgase ($R = 6{,}0\%$) von der Zusammensetzung X (vgl. Aufgabe 51): $x_4 = 0{,}372$; $x_3 = 0{,}404$; $x_2 = 0{,}224$ durch Kompression auf $p = 10{,}1$ Atm und Abkühlung auf 17°C kondensiert. Die flüssige Phase (Flüssiggas) hat nach dieser Operation die Zusammensetzung X_F: $x_{F4} = 0{,}435$; $x_{F3} = 0{,}418$; $x_{F2} = 0{,}147$, die damit im Gleichgewicht befindliche Dampfphase (Restgas) die Zusammensetzung X_D: $x_{D4} = 0{,}108$; $x_{D3} = 0{,}352$; $x_{D2} = 0{,}540$ [vgl. Aufgabe 51 (d)].

a) Wie ist die Mengenverteilung von X auf die flüssige Phase X_F und die Dampfphase X_D in Mol- oder Vol.-%?

b) Wie groß muß der Kompressionsdruck P gewählt werden, wenn das ursprüngliche Stabilisierabgas (s.o.) ohne Abzweigung von C_1 und der Inertgase unmittelbar zur Kompression und Kondensation gelangt und

c) wie ist in diesem Fall der Mengenanteil (in Vol.-%) und die Zusammensetzung des ins Kraftgas gehenden Restgases?

Lösung 52. a) Die Mengenverteilung auf die beiden Phasen findet man nach dem Hebelgesetz, Gl. (92). Darnach ist der Mol- oder Volumanteil α der Dampfphase X_D:

$$\alpha = \frac{n_D}{n_F + n_D} = \frac{x_2 - x_{F2}}{x_{D2} - x_{F2}} = \frac{0{,}224 - 0{,}147}{0{,}540 - 0{,}147} = 0{,}196 = \mathbf{19{,}6\ Vol.\text{-}\%}. \qquad \text{(a)}$$

Dieser Wert kann natürlich auch durch direkte Ausmessung der Konnodenabschnitte in Bild 8 gewonnen werden.

b) Das im ursprünglichen Stabilisierabgas vorhandene Methan und Inertgas in der Höhe von $R = 2{,}4 + 0{,}8 + 2{,}8 = 6{,}0$ Vol.-% hat zwar, da es in der flüssigen Phase praktisch unlöslich ist (vgl. Aufgabe 50, Anmerkung 2), keinen Einfluß auf die Ausbeute und Zusammensetzung X_F des Flüssiggases und geht als Komponente der Dampfphase mit ins Kraftgas, aber es übt auch in der Dampfphase einen seiner Menge entsprechenden Partialdruck aus, der zu dem für die C_1- und inertgasfreie Stabilisiergaszusammensetzung X berechneten Kompressionsdruck $p = 10{,}1$ Atm addiert werden muß, um den wirklich anzuwendenden Kompressionsdruck P zu bekommen.

Die resultierende Dampfphase setzt sich demnach zusammen aus $R = 6{,}0$ Vol.-% des ursprünglichen Stabilisierabgases, von C_1 und von den Inertgasen herrührend, und aus $\alpha = 0{,}196$ Teilen [vgl. (a)] der $100 - R = 94{,}0$ Vol.-% inertgasfreien Stabilisierabgases [$= \alpha\,(100 - R) = 0{,}196\,(100 - 6{,}0)$ Vol.-%]. Der letztere Anteil muß nach obigem einen Partialdruck von 10,1 Atm ausüben. Infolge der Proportionalität zwischen Molanteilen und Partialdrucken nach den Regeln von *Avogadro* und *Dalton*, Gl. (6) und (8), gilt demnach für den resultierenden Kompressordruck P:

$$P/p = \frac{\alpha\,(100 - R) + R}{\alpha\,(100 - R)}, \quad \text{also} \quad \boldsymbol{P} = 10{,}1\,\frac{0{,}196\,(100 - 6{,}0) + 6{,}0}{0{,}196\,(100 - 6{,}0)} = \mathbf{13{,}4\ Atm.} \qquad \text{(b)}$$

c) Entsprechend wird der Anteil des ursprünglichen Stabilisierabgases, der in das Kraftgas geht:

$$\textbf{Kraftgasanteil} = \frac{\alpha\,(100 - R) + R}{100} = \frac{0{,}196\,(100 - 6) + 6}{100} = 0{,}244 = \mathbf{24{,}4\ Vol.\text{-}\%}. \qquad \text{(c)}$$

Die Zusammensetzung des Kraftgases in Vol.-% ergibt nach (b) und (c) und mit X_D:

$$\text{Für } [\mathbf{C_2}]: x_{D2}\cdot\frac{\alpha\,(100 - R)\cdot 100}{\alpha\,(100 - R) + R} = \frac{0{,}540\cdot 0{,}196\cdot(100 - 6)\cdot 100}{0{,}196\cdot(100 - 6) + 6} = \mathbf{40{,}7\ Vol.\text{-}\%};$$

und ebenso

für $[C_3]$ mit $x_{D3} = 0{,}352$: $[\mathbf{C_3}] = \mathbf{26{,}6\ Vol.\text{-}\%}$,

und

für $[C_4]$ mit $x_{D4} = 0{,}108$: $[\mathbf{C_4}] = \mathbf{8{,}1\ Vol.\text{-}\%}$.

Für $[C_1]$ und die Inertgase erhält man aus (c) und den eingangs gegebenen Daten:

$$[\mathbf{C_1}] = \frac{C_1\cdot 100}{\alpha\,(100 - R) + R} = \frac{2{,}4\cdot 100}{0{,}196\,(100 - 6) + 6} = \mathbf{9{,}8\ Vol.\text{-}\%}; \qquad \text{(d)}$$

und ebenso für $[H_2]$ mit $H_2 = 0{,}8$: $[\mathbf{H_2}] = \mathbf{3{,}3\ Vol.\text{-}\%}$;

und für $[N_2]$ mit $N_2 = 2{,}8$: $[\mathbf{N_2}] = \mathbf{11{,}5\ Vol.\text{-}\%}$;

zusammen **100,0.**

Bemerkung zu den Aufgaben 50, 51 und 52: Ein Vergleich der Resultate der Aufgaben 51 und 52 mit denjenigen der Aufgabe 50, wo die Ausbeute an Flüssiggas aus dem gleichen Stabilisierabgas bei Abtrennung von reinem Äthan berechnet wurde [vgl. Aufgabe 50 (i)], zeigt,

daß in jenem Fall – allerdings bei kostspieliger Abtrennung von reinem Äthan in einer *Linde*-Fraktionieranlage – rd. 90 Vol.-% des Stabilisierabgases zu Flüssiggas verarbeitet werden können, während nur rd. 10 Vol.-% als Äthan ins Kraftgas gehen. Bei der relativ einfachen und billigen Kondensation in einer Kompressoranlage wird dagegen nur eine Ausbeute von rd. 80% Flüssiggas erzielt [vgl. diese Aufgabe (a)], während rd. 20% ins Kraftgas gehen. Dieser Rest von rd. 20% besteht etwa aus der gleichen Menge Äthan wie bei dem in Aufgabe 50 behandelten Verfahren, nämlich $0{,}540 \cdot 19{,}6 = 10{,}6\%$ [berechnet aus X_D und (a)], und aus 9% Propan + Butan. Welchem von den beiden Verfahren in der Praxis der Vorzug zu geben ist, entscheidet eine den speziellen örtlichen Verhältnissen entsprechende kaufmännische Kalkulation.

°Aufgabe 53

Das als Kühlmittel und Extraktionsmittel dienende flüssige Schwefeldioxyd, SO_2, greift in reinem Zustand weder als Gas noch als Flüssigkeit eiserne Gefäße und Rohrleitungen an. Aber schon 1 Gew.-% Wasser in SO_2 genügt, um es in eine stark korrodierende Flüssigkeit zu verwandeln. Man muß daher dafür sorgen, daß das im Betrieb umlaufende SO_2 stets weit weniger als 0,1 Gew.-% H_2O enthält. In einer Destillationskolonne (Trockenkolonne) wird der Wassergehalt auf etwa 0,2 Gew.-% erniedrigt. Kann man diesen geringen Wassergehalt durch Trocknen von SO_2 mit Calciumchlorid ($CaCl_2$, wasserfrei) noch herunterdrücken und wie weit? Oder ist hier das billige und in der Handhabung im Betrieb bequeme $CaCl_2$ zur Entfernung so geringer Wasserspuren unbrauchbar?

Dampfdruck von SO_2 bei 20° C, $p_{0\,SO_2} = 3{,}37$ at (techn. Atmosphären, vgl. S.1);
Wasserdampfdruck bei 20° C, $p_{0\,H_2O} = 17{,}5$ mm Hg.

Das System SO_2-Wasser hat eine breite Mischungslücke; bei 20° C ist die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsphasen:

5 Mol-% SO_2, 95 Mol-% H_2O
und 93 Mol-% SO_2, 7 Mol-% H_2O,

also zwei Phasen – viel H_2O mit wenig SO_2 und viel SO_2 mit wenig H_2O – zusammen mit einer gemeinsamen Gasphase im Gleichgewicht.

Calciumchlorid vermag erfahrungsgemäß bei 20° C Wasserdampf bis hinunter zu einem Partialdruck von 0,2 mm Hg zu absorbieren.

Lösung 53. Zur Beantwortung der Frage muß man den Partialdruck von H_2O in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der flüssigen SO_2-H_2O-Mischung ermitteln und feststellen, bei welcher H_2O-Konzentration im flüssigen SO_2 der H_2O-Partialdruck rd. 0,2 mm Hg wird, entsprechend der Leistungsfähigkeit von $CaCl_2$ als Trockenmittel.

Hierfür – und ganz allgemein für die Konstruktion des Siedediagramms von SO_2-H_2O – ist das Vorhandensein einer sehr breiten Mischungslücke wesentlich. In derartigen Fällen, in denen eine homogene Mischung nur an den Grenzen des Zustandsdiagramms stattfindet (innerhalb 0 bis 10 Mol-% und innerhalb 90 bis 100 Mol-%), kommt man jeweils praktisch in das Gebiet der idealverdünnten Lösungen, wo für die Überschußkomponente (Lösungsmittel) das *Raoult*sche Gesetz und für den gelösten Stoff das *Henry*sche Gesetz gilt [siehe Gl. (78) und (79)]; d.h. man kann mit guter Näherung einen linearen Verlauf der Partialdruckkurven in diesen Bereichen ansetzen. Gleichgewicht der beiden Phasen an den Mischgrenzen bedeutet, daß Temperatur, Druck und Partialdrucke gleich sind; die Gasphase ist gemeinsam.

Mit diesen Angaben und Überlegungen läßt sich das Siedediagramm von SO_2-H_2O bei 20° C mit ausreichender Genauigkeit konstruieren (Bild 9a). Die Partialdruck-

kurve von SO_2 folgt, von $p_{0\,SO_2} = 3{,}37$ at $= 3{,}37 \cdot 736 = 2480$ mm Hg ausgehend, im Überschußbereich ($x_{F(SO_2)} \approx 1$) der *Raoult*-Gerade $p_{SO_2} = x_{F(SO_2)} \cdot p_{0\,SO_2}$ bis zur Mischungslücke ($x_{F(SO_2)} = 0{,}93$); über der Mischungslücke ist der Partialdruck konstant und kann aus der Figur zu 2306 mm Hg abgelesen oder zu $2480 - 0{,}07 \cdot 2480 = 2306$ mm Hg berechnet werden. Die Verbindungslinie von der anderen Grenze der Mischungslücke ($x_{F(SO_2)} = 0{,}05$) bis zur Begrenzung des Zustandsdiagramms, also im Bereich $x_{F(SO_2)} \approx 0$, stellt die Partialdruckgerade des *Henry*schen Gesetzes für SO_2 dar. Einen entsprechenden, gegenläufigen Kurvenzug findet man für den Partialdruck von H_2O, der vor allem für unsere Fragestellung wesentlich ist: Ausgehend

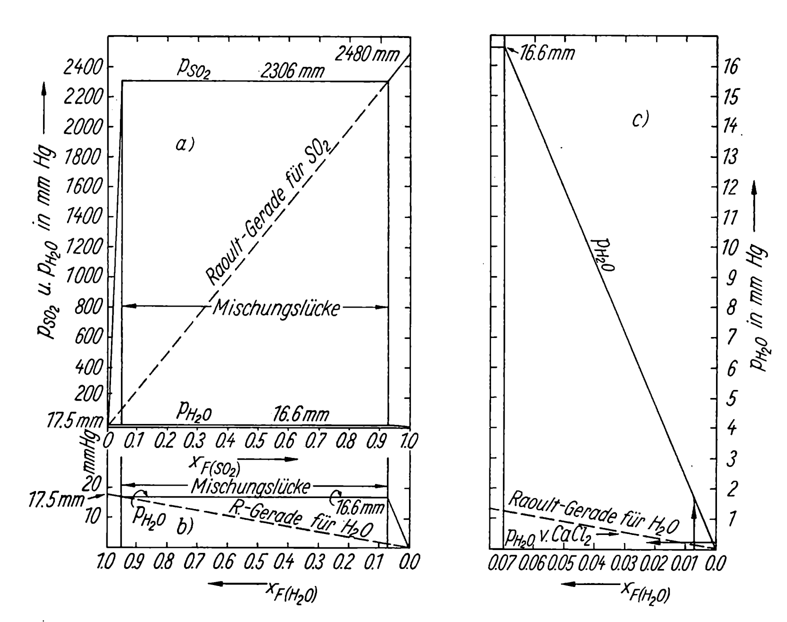


Bild 9. Siedediagramm mit Mischungslücke für das System SO_2—H_2O bei 20° C

von $p_{0\,H_2O} = 17{,}5$ mm Hg folgt er für $x_{F(H_2O)} \approx 1$; $x_{F(SO_2)} \approx 0$ bis zur Mischungslücke ($x_{F(H_2O)} = 0{,}95$; $x_{SO_2} = 0{,}05$ der *Raoult*-Gerade $p_{H_2O} = x_{F(H_2O)} \cdot p_{0\,H_2O}$; über der Mischungslücke ist der Partialdruck von H_2O konstant und kann aus der Figur abgelesen oder zu $17{,}5 - 0{,}05 \cdot 17{,}5 = 16{,}6$ mm Hg berechnet werden. Die Verbindungslinie von der anderen Grenze der Mischungslücke ($x_{F(H_2O)} = 0{,}07$) bis zur Begrenzung des Zustandsdiagramms, also im Bereich $x_{F(H_2O)} \approx 0$; $x_{F(SO_2)} \approx 1$, stellt die Partialdruckgerade des *Henry*schen Gesetzes für H_2O : $p_{H_2O} = k_{H_2O} \cdot x_{F(H_2O)}$, dar.

Der H_2O-Partialdruck ist in Bild 9b im Ordinatenmaßstab 20:1 vergrößert dargestellt, und ferner ist in Bild 9c der für uns wesentliche Bereich kleiner H_2O-Konzentrationen und kleiner H_2O-Partialdrucke mit der *Henry*-Geraden nochmals, gegenüber Bild 9b für Abszisse und Ordinate 10:1 vergrößert, aufgezeichnet. Die *Raoult*-Linie ist auch hier (gestrichelt) mit aufgenommen.

Die fragliche Konzentration von 0,2 Gew.-% H_2O ergibt in Mol-% umgerechnet. [nach Gl. (12)] mit $M_{H_2O} = 18$ und $M_{SO_2} = 64$:

$$[\mathbf{H_2O}] = \frac{100 \cdot 0{,}2/18}{99{,}8/64 + 0{,}2/18} = \mathbf{0{,}71\,Mol\text{-}\%\,H_2O}. \tag{a}$$

Aus Bild 9c ist abzulesen, daß der Konzentration von 0,71 Mol-% H_2O in SO_2 ($x_{F(H_2O)} = 0{,}0071$) ein H_2O-Partialdruck von 1,7 mm Hg entspricht. (b)

Man kann also mit $CaCl_2$, das H_2O bis zu einem Partialdruck von 0,2 mm absorbiert, die Trocknung von SO_2 noch erheblich verbessern. Dem Partialdruck von 0,2 mm Wasserdampf entspricht nach Bild 9c eine H_2O-Konzentration von 0,1 Mol-% H_2O im flüssigen SO_2 ($x_{F(H_2O)} = 0{,}001$), also nach Gl. (12) einer H_2O-Konzentration von

$$\frac{0{,}1 \cdot 18 \cdot 100}{0{,}1 \cdot 18 + 99{,}9 \cdot 64} = \mathbf{0{,}028\ Gew.\text{-}\%\ H_2O\ in\ SO_2} \qquad \text{(c)}$$

gegenüber der Ausgangskonzentration von 0,2 Gew.-% H_2O in SO_2.

Bemerkung: Man beachte, daß die Nichtberücksichtigung der Tatsache, daß das System SO_2-H_2O eine große Mischungslücke besitzt, zu ganz falschen Resultaten führen würde, wenn man für das System versuchsweise wie bei Kohlenwasserstoffmischungen die Gesetze der vollkommen idealen Mischungen mit durchgehender Gültigkeit des *Raoult*schen Gesetzes anwenden würde. In diesem Falle würde man nämlich in Bild 9c an der dann gültigen *Raoult*-Linie bei 0,71 Mol-% H_2O in SO_2 ($x_{F(H_2O)} = 0{,}0071$) für den H_2O-Partialdruck nur 0,12 mm Hg ablesen und damit zu dem falschen Schluß kommen, daß $CaCl_2$ mit einem Dampfdruck von 0,2 mm Hg als Trockenmittel ungeeignet sei.

Nach den obigen Überlegungen lassen sich im allgemeinen die Siedediagramme von Systemen mit breiten Mischungslücken mit einer für viele Zwecke ausreichenden Genauigkeit bestimmen (z.B. zur Ermittelung des allgemeinen Verlaufs der Siede- und Taulinie, der angenäherten Berechnung der Gleichgewichtskurve [siehe Gl. (76)], zur Beurteilung der Trennmöglichkeiten und zur Abschätzung der erforderlichen Bodenzahl einer Destillationskolonne zur Trennung eines solchen Systems[1]). Auf diese Weise lassen sich in vielen Fällen kostspielige und zeitraubende Versuche zur Feststellung der Siedegleichgewichte einsparen.

Die mathematisch-analytische Begründung dafür, daß man Systeme mit breiten Mischungslücken (mindestens über einen Molenbruch-Bereich von 0,1 bis 0,9) mit guter Näherung nach den Gesetzen der idealverdünnten Lösungen (*Raoult*-Gesetz für die Überschußkomponente, *Henry*-Gesetz für den gelösten Stoff) behandeln darf, also geradlinige Partialdruckkurven im Mischbereich (*Raoult*-Gerade bzw. *Henry*-Gerade) ansetzen kann, ergibt sich durch Diskussion von Gl. (87) mit (80) oder (90). Eine Auswertung von Gl. (87) ergibt für derartig breite Mischungslücken eine das System beschreibende Konstante $\beta > 5{,}5$ (für den oben behandelten Fall H_2O-SO_2: $\beta \approx 6{,}2$). Eine Betrachtung von Gl. (80) zeigt aber, daß durch die Größe der Konstante β die Partialdruckkurve p_2 des Gelösten ($x_{F1} \approx 1$) in dem engen Mischbereich praktisch zu einer steilen Geraden mit der Steigung $k = p_{02} \exp(\beta/2)$ (*Henry*-Gerade) wird, während die Partialdruckkurve p_1 der Überschußkomponente (wegen $x_{F2} \approx 0$) praktisch noch durch $p_{01} x_{F1}$, also durch die *Raoult*-Gerade, bestimmt ist.

°Aufgabe 54

Das binäre Gemisch Methylalkohol-Cyclohexan hat unter Atm-Druck ein Siedepunktsminimum bei 54,2° C mit 38 Gew.-% Methylalkohol. Es soll aus diesen Tabellenangaben unter Verwendung von Gl. (85), (82) und (88) abgeschätzt werden, ob und wann bei Temperaturerniedrigung in der Flüssigkeitsmischung eine Entmischung beobachtet werden kann. Aus Tabellen findet man durch Intrapolation für den

Dampfdruck von Methylalkohol bei 54,2° C, $p_{0\,(Met)} = 491$ Torr,
Dampfdruck von Cyclohexan bei 54,2° C, $p_{0\,(Cy)} = 310$ Torr.

Lösung 54. In erster Näherung lassen sich Kohlenwasserstoff-Alkohol-Mischungen noch nach den Gesetzen der regulären Mischungen behandeln. Die Alkohole haben

[1]) Die Berechnung der Bodenzahl und Anordnung von Destillationskolonnen auf Grund der Gleichgewichtskurve wird als Gegenstand der physikalisch-chemischen Verfahrenstechnik in diesem Buch nicht behandelt. Es sei auf das Buch von *E. Kirschbaum*, Destillier- und Rektifiziertechnik, Verlag Springer, verwiesen, für dessen Lektüre das für das vorliegende Buch nötige Fachwissen ausreicht.

zwar ein Dipolmoment (OH-Gruppe), verhalten sich aber durch den Alkylrest hinsichtlich der Solvatationskräfte kohlenwasserstoffähnlich. Solange man nicht nach quantitativen Daten über die Mischungslücke fragt, kann man die Formeln für den symmetrischen Fall zur Abschätzung nehmen. Man berechnet nach Gl. (85) β_{az} für 54,2°C und kann dann unter der Annahme der umgekehrten Proportionalität von β und T [vgl. Gl. (82)], also mit der Beziehung

$$\beta_1/\beta_2 = T_2/T_1, \tag{a}$$

die Temperatur abschätzen, die mit $\beta = 4$ nach Gl. (88) den kritischen Entmischungspunkt T_k darstellt. Also für T_k nach (a):

$$T_k = \frac{\beta_{az} T_{az}}{4}. \tag{b}$$

Das Molgewicht beträgt für Methylalkohol, CH_3OH, $M_{Met} = 32$, für Cyclohexan, C_6H_{12}, $M_{Cy} = 84$. Demnach gilt für 38 Gew.-% Methylalkohol nach Gl. (12):

$$x_{az\,(Met)} = \frac{38/32}{38/32 + 62/84} = \mathbf{0{,}6167}. \tag{c}$$

Nach Gl. (85) gilt für β_{az}:

$$\beta_{az} = \frac{2 \log (p_{0\,(Met)}/p_{0\,(Cy)})}{0{,}4343\,(2\,x_{az\,(Met)} - 1)} = \frac{2 \log (491/310)}{0{,}4343\,(2 \cdot 0{,}6167 - 1)} = \mathbf{3{,}94}. \tag{d}$$

Das Ergebnis (d) zeigt, daß in dem System Methylalkohol-Cyclohexan beim azeotropen Punkt die Konstante β nur noch wenig unter dem für die Entmischung maßgebenden kritischen Wert von 4 liegt. Mit (b) kann man die kritische Entmischungstemperatur abschätzen:

$$T_k = \frac{3{,}92\,(54{,}2 + 273{,}2)}{4} = 322{,}5°\,\mathrm{K} = \mathbf{49{,}5°\,C}.$$

Aus dieser Abschätzung kann man voraussagen, daß sich das Methylalkohol-Cyclohexan-Gemisch nur wenige Grade unter dem azeotropen Punkt entmischen muß.

Bemerkung: Genaue Messungen haben ergeben, daß die kritische Entmischungstemperatur in der Tat wenige Grade unter dem azeotropen Punkt, nämlich bei 45,6°C, liegt. Die gute Übereinstimmung zwischen unserer abschätzenden Rechnung und der Erfahrung muß bei den gemachten Voraussetzungen als mehr oder weniger zufällig angesehen werden und ist zum guten Teil auf die geringe Beanspruchung der sicher nur innerhalb geringer Temperaturintervalle brauchbaren Extrapolationsformel (b) zurückzuführen. Im allgemeinen muß man bei derartigen Abschätzungen Divergenzen von 10 Grad und mehr in Kauf nehmen. β_{az}, nach Gl. (85) berechnet, gibt erfahrungsgemäß eine gute Annäherung an die experimentelle Kurve hinsichtlich der Lage x_{az} des Azeotroppunktes; dagegen stimmen die Drucke schlecht.

°Aufgabe 55

Das Flüssigkeitsgemisch Äthylalkohol-Benzol hat ein Siedeminimum mit 32,5 Gew.-% Äthylalkohol bei 67,9°C. Es soll als Unterlage zur Planung einer Fraktionierkolonne (Berechnung der Bodenzahl und Anordnung) in erster Näherung das Siedediagramm und die Gleichgewichtskurve des Systems bei Atmosphärendruck rechnerisch ermittelt werden unter der vereinfachten Annahme, daß ein regulär-symmetrisches System vorliegt (vgl. Aufgabe 54). Man verwende Gl. (86) und (82).

Aus Tabellen entnimmt man, teilweise nach Intrapolation:

Äthylalkohol, C_2H_5OH, $M = 46{,}05$; Siedepunkt 78,3°C; Dampfdruck bei 67,9°C: $p_{0\ddot{A}} = 495{,}5$ mm Hg.

Benzol, C_6H_6, $M = 78{,}11$; Siedepunkt 80,3°C; Dampfdruck bei 67,9°C: $p_{0B} = 510{,}5$ mm Hg.

Lösung 55. Die Umrechnung von 32,5 Gew.-% Äthylalkohol in Molanteile $x_{az\ddot{A}}$ ergibt nach Gl. (12):

$$x_{az\ddot{A}} = \frac{32{,}5/46}{32{,}5/46 + 67{,}5/78} = \mathbf{0{,}449}. \qquad \text{(a)}$$

Nach Gl. (86) wird β_{az} mit $\log p_{0\ddot{A}} = \log 495{,}5 = 2{,}695$; $\log p_{0B} = \log 510{,}5 = 2{,}708$; $\log p_{az} = \log 760 = 2{,}881$ unter Berücksichtigung von (a):

$$\beta_{az} = \frac{2\,(2{,}881 - 0{,}449 \cdot 2{,}695 - 0{,}551 \cdot 2{,}708)}{0{,}4343 \cdot 0{,}449 \cdot 0{,}551} = \mathbf{3{,}33}. \qquad \text{(b)}$$

Die Bestimmung der das System beschreibenden Konstante β nach Gl. (85) (analog zu Aufgabe 54) würde auf eine Differenz von zwei fast gleich großen Zahlen sowohl im Zähler wie im Nenner führen, also ein sehr unsicheres Resultat liefern. In solchen Fällen – d.h. stets, wenn der azeotrope Punkt in der Nähe von $x_{az} = 0{,}5$ liegt – nimmt man zur Bestimmung von β Gl. (86).
β_{az}, nach Gl. (86) berechnet, gibt im allgemeinen eine befriedigende Annäherung an die experimentelle Kurve hinsichtlich der Drucke und der Temperaturen; dagegen stimmt die Lage x_{az} des Azeotroppunktes weniger gut.

β ist nach Gl. (82) temperaturabhängig, also

$$\beta_i = \beta_{az}\, T_{az}/T_i. \qquad \text{(c)}$$

Gl. (80) ergibt die Partialdrucke $p_{\ddot{A}}$ und p_B, die Summe $p_{\ddot{A}} + p_B = p$ ergibt den Gesamtdruck, der nach Voraussetzung konstant gleich 760 mm Hg sein soll.

Somit hat man zur Bestimmung des Siedediagramms die folgende transzendente Gleichung für $x_{F\ddot{A}}$, wobei $p_{0\ddot{A}}$, p_{0B} und β Temperaturfunktionen sind:

$$760 = x_{F\ddot{A}} \cdot p_{0\ddot{A}} \cdot \exp.\frac{\beta}{2}(1 - x_{F\ddot{A}})^2 + (1 - x_{F\ddot{A}})\, p_{0B} \cdot \exp.\frac{\beta}{2}(x_{F\ddot{A}})^2; \qquad \text{(d)}$$

$$x_{FB} = 1 - x_{F\ddot{A}}; \quad 1 - x_{FB} = x_{F\ddot{A}}.$$

Zur Auswertung bestimmt man zuerst für eine Anzahl von Temperaturen zwischen 80°C und 67,9°C die zugehörigen β nach (c) und die zugehörigen $p_{0\ddot{A}}$ und p_{0B} aus Tabellen durch Intrapolation. Man findet:

ϑ [°C]	T [°K]	β	$p_{0\ddot{A}}$ [mm]	p_{0B} [mm]
76,5	349,7	3,25	708	676
74,0	347,2	3,27	640	624
71,6	344,8	3,30	578	576
69,3	342,5	3,32	522	532
68,7	341,9	3,32	509	522
68,1	341,3	3,33	497	512
67,9	341,1	3,33	495,5	510,5

(e)

Die Technik der numerischen Auswertung von (d) für die verschiedenen Temperaturen mit ihren entsprechenden Konstanten unter (e) besteht darin, daß man durch Probieren die richtigen Werte von $x_{F\ddot{A}}$ durch zwei möglichst nahe bei $x_{F\ddot{A}}$ gelegenen Werte eingabelt und den richtigen Wert durch Intrapolation (nach der Regula falsi) ermittelt.

Als Beispiel der Berechnung sei ausführlich die Ermittelung von $x_{F\ddot{A}}$ für $\vartheta = 69{,}3°C$ gegeben mit $\beta = 3{,}32$. $\beta/2 = 1{,}66$; $p_{0\ddot{A}} = 522$ mm, $p_{0B} = 532$ mm.

Nach rohem Probieren an Hand einer Skizze mit einem vermutlichen Verlauf der Siedekurven führt man die Rechnung versuchsweise mit $x_{F\ddot{A}} = 0{,}20$ und $0{,}21$ aus:

	x_F	p_0	$(1 - x_F)$	$(1 - x_F)^2$	$\frac{\beta}{2}(1 - x_F)^2$	$\exp.\frac{\beta}{2}(1 - x_F)^2$	p [mm]
für Ä	0,20	522	0,80	0,64	1,061	2,890	301,9
	0,21	522	0,79	0,624	1,036	2,817	308,7
für B	0,80	532	0,20	0,04	0,066	1,069	455
	0,79	532	0,21	0,044	0,073	1,076	454

(f)

Somit für $x_{F\ddot{A}} = 0{,}20$: $p_{\ddot{A}} + p_B = 301{,}9 + 455 = 756{,}9$ mm

für $x_{F\ddot{A}} = 0{,}21$: $p_{\ddot{A}} + p_B = 308{,}7 + 454 = 762{,}7$ mm.

Man sieht, daß in der Tat der richtige Wert von $x_{F\ddot{A}}$ (für $p_{\ddot{A}} + p_B = 760$ mm) zwischen 0,20 und 0,21 liegen muß. Lineare Intrapolation (Regula falsi), am besten graphisch, liefert mit hinreichender Genauigkeit $\boldsymbol{x_{F\ddot{A}} = 0{,}205}$ als Wurzel der Gleichung (d). (g)

Als zweite Wurzel wird man einen Wert vermuten, der in der Nähe des hierzu symmetrischen Wertes $1 - 0{,}205 = 0{,}795$ liegt. Man wird also die Rechnung wie bei (f) auch für $x_{F\ddot{A}} = 0{,}80$ und 0,79 anstellen.

Man findet analog zu (f) für:

$x_{F\ddot{A}} = 0{,}80$: $p_{\ddot{A}} = 446{,}5$ mm, $p_B = 307{,}5$ mm, also $p_{\ddot{A}} + p_B = 754$ mm,

$x_{F\ddot{A}} = 0{,}79$: $p_{\ddot{A}} = 444$ mm, $p_B = 314{,}5$ mm, also $p_{\ddot{A}} + p_B = 758{,}5$ mm.

Die Eingabelung ist noch nicht gelungen; man erkennt, daß man die Rechnung noch für $x_{F\ddot{A}} = 0{,}78$ anstellen muß und findet für:

$x_{F\ddot{A}} = 0{,}78$: $p_{\ddot{A}} = 441{,}5$ mm, $p_B = 321{,}5$ mm, also $p_{\ddot{A}} + p_B = 763$ mm.

Man sieht, daß der richtige Wert von $x_{F\ddot{A}}$ (für 760 mm) tatsächlich zwischen 0,79 und 0,78 liegen muß. Intrapolation liefert:

$$\boldsymbol{x_{F\ddot{A}} = 0{,}787}. \tag{h}$$

Die zugehörigen $x_{D\ddot{A}}$-Werte [$= p_{\ddot{A}}/760$ nach Gl. (68)] findet man durch Intrapolation der oben bestimmten $p_{\ddot{A}}$-Werte im gleichen Verhältnis; also

$$p_{\ddot{A}} = 301{,}9 + 0{,}5\,(308{,}7 - 301{,}9) = 305{,}3 \text{ mm}$$
$$\boldsymbol{x_{D\ddot{A}}} = p_{\ddot{A}}/760 = 305{,}3/760 = \boldsymbol{0{,}402} \text{ zu } x_{F\ddot{A}} = 0{,}205 \tag{i}$$

$$\text{und } p_{\ddot{A}} = 441{,}5 + 0{,}7\,(444 - 441{,}5) = 443{,}2,$$
$$\boldsymbol{x_{D\ddot{A}}} = p_{\ddot{A}}/760 = 443{,}2/760 = \boldsymbol{0{,}583} \text{ zu } x_{F\ddot{A}} = 0{,}787. \tag{k}$$

In gleicher Weise werden die $x_{F\ddot{A}}$-Wurzeln der Gl. (d) für die übrigen Temperaturwerte in (e) bestimmt.

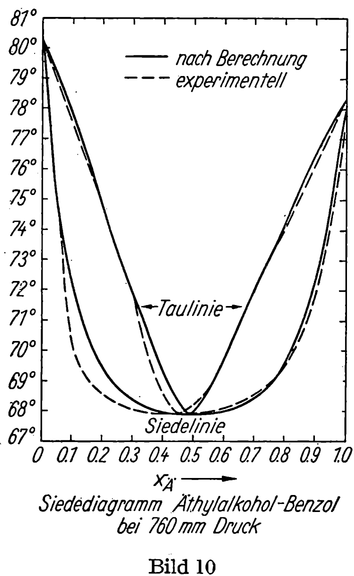
Zusammengestellt ergibt sich für die Wurzeln $x_{F\ddot{A}}$ der Gleichung (d) und für die zugehörigen $x_{D\ddot{A}}$-Werte:

ϑ [°C]	$x_{F'\ddot{A}}$	$x_{D'\ddot{A}}$	$x_{F''\ddot{A}}$	$x_{D''\ddot{A}}$
80,3	0,000	0,000	—	—
78,3			1,000	1,000
76,5	0,032	0,137	0,980	0,916
74,5	0,0644	0,227	0,9425	0,798
71,6	0,112	0,313	0,888	0,688
69,3	0,205	0,402	0,787	0,583
68,7	0,260	0,431	0,732	0,552
68,1	0,350	0,463	0,635	0,519
67,9	0,491	0,491		

(l)

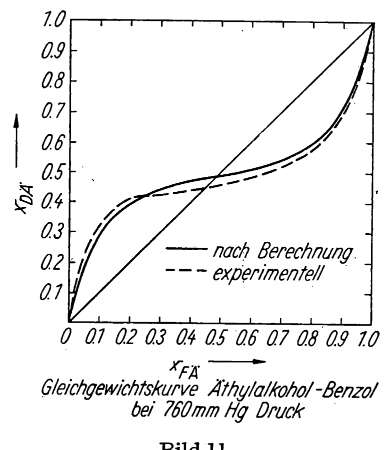
Mit diesen Werten erhält man das Siedediagramm in Bild 10 und die Gleichgewichtskurve in Bild 11.

Bemerkung: Zum Vergleich sind in den Bildern 10 und 11 noch die experimentell gemessenen Werte für dieses System eingetragen. Man erkennt die gute Übereinstimmung, wenn man die vereinfachten Voraussetzungen für die Rechnung, nämlich Annahme eines regulärsymmetrischen Systems, berücksichtigt und sich erinnert, daß in der Rechnung nur ein der Erfahrung entnommener Wert, nämlich die Temperatur des Siedeminimums, steckt (abgesehen



Siedediagramm Äthylalkohol-Benzol bei 760 mm Druck

Bild 10



Gleichgewichtskurve Äthylalkohol-Benzol bei 760 mm Hg Druck

Bild 11

natürlich von den Dampfdruckkurven der reinen Komponenten). Mit dieser Temperatur wurde durch Gl. (b) die das System beschreibende Konstante $\beta_{az} = 3{,}33$ berechnet; durch Multiplikation mit $RT_{az}/2$ [vgl. Gl. (81)] ergibt sich die temperatur-unabhängige Konstante

$$^1\lambda = \beta RT_{az}/2 = 3{,}33 \cdot 1{,}987 \cdot 341{,}1/2 = \mathbf{1129\ cal},$$

die den Charakter einer ersten Lösungswärme hat; sie ist die eigentliche, das System beschreibende Konstante. Die Konzentration $x_{az\,Ä}$ der Gl. (86) ist für die Bestimmung von β praktisch unwesentlich in der Umgebung von $x_{az\,Ä} = 0{,}5$ und dient nur zur geeigneten Mittelung der beiden β-Werte, die sich aus den beiden Gl. (84) getrennt ergeben würden und deren Verschiedenheit [für $^1\lambda_{12} \neq {}^1\lambda_{21}$; vgl. Gl. (90)] den Grad der Abweichung von der regulären Symmetrie anzeigt. Man erkennt deutlich bei der Betrachtung von Bild 10 und 11, daß die Abweichungen zwischen Rechnung und Messung im wesentlichen auf eine stärkere Unsymmetrie der Figur (Linksverschiebung des azeotropen Punktes bei gleicher Temperatur) zurückzuführen sind, die man durch Einführung einer Korrekturkonstante im Sinne der Gl. (90) zum Verschwinden bringen könnte. Für die meisten praktischen Zwecke dürfte aber die Aufstellung eines orientierenden Siedediagramms nach dem in dieser Aufgabe beschriebenen Rechenverfahren genügen, es sei denn, daß beide Komponenten Dipolcharakter und Assoziationstendenzen haben.

°Aufgabe 56

Es soll a) Benzol und b) Toluol durch Wasserdampfdestillation übergetrieben werden. Bestimme die Destillationstemperatur bei Atmosphärendruck und die Masse Wasserdampf, die nötig ist, um 100 g Benzol bzw. Toluol überzutreiben.

Benzol und Toluol sind praktisch mit Wasser nicht mischbar.

L ö s u n g 56. Da Wasser weder mit Toluol noch mit Benzol mischbar ist, wird der Dampfdruck über dem heterogenen Gemenge, also die Summe der Partialdrucke, durch die Dampfdrucke der reinen Komponenten bei der Destillationstemperatur bestimmt. Man hat demnach:

$$p = 760\,\text{mm Hg} = p_{0(H_2O)} + p_{0(\text{Benzol})} \quad \text{bzw.} \quad p = 760\,\text{mm Hg} = p_{0(H_2O)} + p_{0(\text{Toluol})}. \qquad \text{(a)}$$

Durch die Gleichungen (a) ist bei Kenntnis der Dampfdruckkurven der Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur die Destillationstemperatur bestimmt. Man ermittelt die Destillationstemperatur praktisch in der Weise, daß man die Summen der Dampfdruckkurven nach (a) graphisch aufträgt und den Schnittpunkt mit der 760-mm-Linie ermittelt, oder dadurch, daß man in eine Figur mit den Dampfdruckkurven von Benzol und Toluol noch die Kurve $(760 - p_{0(H_2O)})$ einträgt. Die Schnittpunkte dieser Kurve mit der Benzol- und mit der Toluol-Dampfdruckkurve geben die jeweiligen Siedetemperaturen und die entsprechenden Partialdrucke von Wasser und Benzol, bzw. Toluol bei der Siedetemperatur; denn aus (a) folgt ja

$$760 - p_{0(H_2O)} = p_{0(\text{Benzol})} \quad \text{bzw.} \quad = p_{0(\text{Toluol})} \qquad \text{(b)}$$

als Bedingung für die Siedepunkte.

Aus Tabellenwerken entnimmt man (gegebenenfalls durch Intrapolation):

ϑ [°C]	$p_{0(\text{Benzol})}$ [mm Hg]	$p_{0(H_2O)}$ [mm Hg]	$p_{0(\text{Benzol})} + p_{0(H_2O)}$ [mm Hg]
65	456,0	187,5	643,5
66	472,1	196,1	668,2
67	489,2	205,0	694,2
68	506,4	214,2	720,6
69	524,8	223,7	**748,5**
70	543,2	233,7	**776,9**
69,4	**532**	**228**	760 (durch Intrapol.)

(c)

ϑ [°C]	$p_{0(\text{Toluol})}$ [mm Hg]	$p_{0(H_2O)}$ [mm Hg]	$p_{0(\text{Toluol})} + p_{0(H_2O)}$ [mm Hg]
82	309,0	384,9	693,9
83	319,9	400,6	720,5
84	331,1	416,8	**747,9**
85	342,0	433,6	**775,6**
86	354,0	450,9	804,9
87	365,0	468,7	833,7
84,4	**336**	**424**	760 (durch Intrapol.)

(d)

Nach der *Avogadro*-Regel [Gl. (10)] verhalten sich die Partialdrucke wie die Molzahlen in der Dampfphase, also:

$$p_{0(H_2O)} : p_{0(\text{Benzol})} = x_{D(H_2O)} : x_{D(\text{Benzol})} = \frac{G_{H_2O}}{M_{H_2O}} : \frac{G_{\text{Benzol}}}{M_{\text{Benzol}}} \qquad \text{(e)}$$

und entsprechend für Toluol.

Da die Molekulargewichte $M_{\text{Benzol}} = 78$, $M_{\text{Toluol}} = 92$ und $M_{H_2O} = 18$ betragen, und die Masse der Kohlenwasserstoffe $G = 100$ g gegeben ist, so wird nach (e):

$$\text{Für Benzol:} \quad G_{H_2O} = \frac{228 \cdot 18 \cdot 100}{532 \cdot 78} = \mathbf{9{,}9\,g\;H_2O/100\,g\;Benzol\;bei\;69{,}4°\,C},$$

$$\text{für Toluol:} \quad G_{H_2O} = \frac{424 \cdot 18 \cdot 100}{336 \cdot 92} = \mathbf{24{,}7\,g\;H_2O/100\,g\;Toluol\;bei\;84.4°\,C},$$

während der Siedepunkt von Reinbenzol bei 80,3 °C, der Siedepunkt von Reintoluol bei 110,6 °C liegt.

Bemerkung: Die Wasserdampfdestillation ist ein Spezialfall einer azeotropen Destillation, bei welcher man durch Zugabe einer Fremdkomponenten unter Veränderung der Siedetemperatur ein konstant siedendes Gemisch von konstanter Zusammensetzung (Azeotrop) abdestilliert. Beispiel: Alkohol-Wassertrennung durch Zugabe von Benzol; Entwässerung von Fettsäuren durch Zugabe entsprechender Ester; Trennung von nahe beieinander siedenden aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Zugabe von Alkoholen (insbesondere Methylalkohol). Im obigen Beispiel hat man, da das konstant siedende Gemisch im Bereich der Mischungslücke liegt, keinen eigentlichen azeotropen Punkt, sondern einen sogenannten pseudoazeotropen Punkt.

Man kann das obige Verfahren auch umgekehrt verwenden, um mit Benzol, Toluol oder Xylol, je nach der Siedetemperatur, die man verwenden kann, aus irgendwelchen Stoffen, insbesondere aus in diesen Kohlenwasserstoffen unlöslichen Pulvern, die letzten Spuren von Wasser auszutreiben. Meistens läßt man dann das Benzol oder Toluol in geeigneten Apparaten im Kreislauf (durch Rekondensation) unter Zwischenschaltung eines Wasserabscheiders in der Apparatur umströmen.

Die Wasserdampfdestillation ist meist billiger als eine Vakuumdestillation.

Im Hinblick auf Gl. (e) kann man die Wasserdampfdestillation zur Molekulargewichtsbestimmung verwenden, indem man die Destillationstemperatur und die Destillatmengen der Komponenten mißt. Da man aus der Temperatur nach Tabellen $p_{0\,(H_2O)}$ und mit $p - p_{0\,(H_2O)}$ den Partialdruck der anderen Komponenten (mit p als Barometerstand) kennt, sind in Gl. (e) alle Größen bis auf das Molekulargewicht der mit Wasserdampf übergetriebenen Komponenten bekannt.

VII

Molekulargewichtsbestimmung in Lösungen. Osmotischer Druck, Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung. Zusammenhang mit Verdampfungs- und Schmelzwärmen

Für den osmotischen Druck P in einer verdünnten Lösung mit dem Volumen V gilt eine Beziehung, die genau der idealen Gasgleichung (2) entspricht:

$$P = RTn/V = RTc \quad \left\{ \begin{array}{l} P = \text{osmotischer Druck in Atm}, \\ c = \text{Konzentration in mol/lit; vgl. Gl. (58)}, \\ R = \text{Gaskonstante} = 0{,}08206 \text{ lit Atm/(grad mol)}. \end{array} \right\} \tag{93}$$

Im Falle der Teilchenvermehrung infolge von (meist elektrolytischer) Dissoziation einer Molekel in ν Bruchstücke (meist Ionen) mit dem Dissoziationsgrad α [$= f_\lambda$ = Leitfähigkeitskoeffizient; vgl. XII, Gl. (216)] gilt analog zu Gl. (16):

$$\left. \begin{array}{l} n = n_0 [1 + \alpha(\nu - 1)] = n_0 i = n_0 f_0 \nu; \\ i = 1 + \alpha(\nu - 1) = \textit{van't Hoff}\text{scher Koeffizient}, \\ f_0 = i/\nu = [1 + \alpha(\nu - 1)]/\nu = \text{osmotischer Koeffizient}; \end{array} \right\} \tag{94}$$

ebenso gilt analog zu Gl. (17):

$$\left. \begin{array}{r} P = RTn/V = RTn_0[1 + \alpha(\nu - 1)]/V = RTn_0 i/V = RTn_0 \nu f_0/V = P_0 \nu f_0; \\ f_0 = P/P_0 \nu. \end{array} \right\} \tag{95}$$

Tritt keine Dissoziation ein, so ist der osmotische Druck $P = P_0 = RTn_0/V$, während bei vollständiger Dissoziation ($\alpha = 1$)

$$P = P_0 \nu \text{ und } f_0 = 1 \text{ wird}. \tag{96}$$

Für die Dampfdruckerniedrigung eines Lösungsmittels, $\Delta p = p_{0\,\mathrm{Lm}} - p_{\mathrm{Lm}}$, nach Auflösung der Molmenge n_{Gel} an Gelöstem in der Molmenge n_{Lm} des Lösungsmittels folgt aus Gl. (78):

$$\Delta p / p_{0\,\mathrm{Lm}} = \frac{p_{0\,\mathrm{Lm}} - p_{\mathrm{Lm}}}{p_{0\,\mathrm{Lm}}} = \frac{n_{\mathrm{Gel}}}{n_{\mathrm{Gel}} + n_{\mathrm{Lm}}} \approx n_{\mathrm{Gel}}/n_{\mathrm{Lm}} = \frac{G_{\mathrm{Gel}} M_{\mathrm{Lm}}}{G_{\mathrm{Lm}} M_{\mathrm{Gel}}} \tag{97}$$

für verdünnte Lösungen ($n_{\mathrm{Gel}} \ll n_{\mathrm{Lm}}$); n = Molmenge, G = Masse, M = Molgewicht.

Für die Siedepunktserhöhung eines Lösungsmittels ΔT_{d} nach Auflösung der Molmenge m in 1000 g Lösungsmittel [Kilogramm-Molarität $= m$; vgl. Gl. (59)] gilt:

$$\Delta T_{\mathrm{d}} = m E_{\mathrm{d}} = \frac{G_{\mathrm{Gel}} E_{\mathrm{d}} \cdot 1000}{M_{\mathrm{Gel}} G_{\mathrm{Lm}}} \quad \text{mit} \quad E_{\mathrm{d}} = \frac{R T_{\mathrm{d}}^2}{1000 \lambda_{\mathrm{d}}}; \tag{98}$$

ΔT_d = Siedepunktserhöhung in °C oder °K,

T_d = Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels in °K,

E_d = Siedepunktserhöhung für 1 mol Gelöstes/1000 g Lösungsmittel in °C oder °K (ebullioskopische Konstante) [grad mol^{-1} kg],

λ_d = Verdampfungsenthalpie, d.h. Verdampfungswärme für 1 g des reinen Lösungsmittels bei konstantem Druck in cal/g, positiv gerechnet bei Wärmeaufnahme des Systems;

l_d = $M_{Lm} \lambda_d$ = molare Verdampfungsenthalpie in cal/mol,

M_{Gel} = Molgewicht des Gelösten,

G_{Gel} = Masse des Gelösten in Gramm,

G_{Lm} = Masse des Lösungsmittels in Gramm,

R = Gaskonstante = 1,9865 cal/(grad mol); vgl. Gl. (4).

Für die Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels ΔT_f nach Auflösung der Molmenge m in 1000 g Lösungsmittel [m = Kilogramm-Molarität, vgl. Gl. (59)] gilt entsprechend wie für die Siedepunktserhöhung unter Gl. (98):

$$\Delta T_f = m \cdot E_f = \frac{G_{Gel} \cdot E_f \cdot 1000}{M_{Gel} \cdot G_{Lm}} \quad \text{mit} \quad E_f = \frac{R T_f^2}{1000 \lambda_f}; \tag{99}$$

T_f = Schmelztemperatur in °K des reinen Lösungsmittels,

E_f = Gefrierpunktserniedrigung für 1 mol Gelöstes/1000 g Lösungsmittel in °C oder °K (kryoskopische Konstante) [grad mol^{-1} kg],

λ_f = Schmelzenthalpie, d.h. Schmelzwärme für 1 g des reinen Lösungsmittels bei konstantem Druck in cal/g,

l_f = $M_{Lm} \cdot \lambda_f$ = molare Schmelzenthalpie in cal/mol.

Die übrigen Größen wie unter Gl. (98).

Aus Gl. (99) und (94) folgt für die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T_f'$ und E_f' dissoziierender Substanzen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\Delta T_f'}{\Delta T_f} = \frac{E_f'}{E_f} = \frac{n}{n_0} = 1 + \alpha(\nu - 1) = \textit{van't Hoff}\text{scher Koeffizient } i, \\ &i = \nu f_0 = \frac{M_0}{\overline{M}}\text{; vgl. (Gl. 18).} \\ &\text{Osmotischer Koeffizient } f_0 = \frac{E_f'}{\nu E_f} = \frac{M_0}{\nu \overline{M}} = \frac{i}{\nu} = \frac{1 + \alpha(\nu - 1)}{\nu}; \\ &\text{vgl. auch Gl. (227),} \\ &\overline{M} = \text{mittleres oder scheinbares Molgewicht.} \end{aligned}\right\} \tag{100}$$

In den Lösungen der praktisch völlig dissoziierten starken Elektrolyte ist α nur als Rechengröße anzusehen (scheinbarer Dissoziationsgrad!); diese Systeme werden je nach der Betrachtungsweise zweckmäßiger durch den osmotischen Koeffizienten f_0, den Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ oder den Aktivitätskoeffizienten f gekennzeichnet; vgl. XII, Gl. (227), (216), (228), (230) bis (235).

*Aufgabe 57

Es soll der osmotische Druck einer 5-proz. (50 g im Liter) Traubenzuckerlösung bei 20°C berechnet werden.

Lösung 57. Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ hat das Molgewicht $M = 180{,}15$. Demnach ist die molare Konzentration $c = 50/180$ mol/lit. Mit Gl. (93) wird

$$\boldsymbol{P} = 0{,}0821 \cdot (273 + 20) \cdot 50/180 = \mathbf{6{,}68\,Atm}.$$

*Aufgabe 58

Wie groß ist der Dampfdruck p_{Lm} über einer Lösung von 5,130 g Harnstoff in 104,9 g Wasser bei 18,0°C? Der Dampfdruck des Wassers bei 18,0°C ist $p_{0\,\mathrm{Lm}} = 15{,}477$ Torr. Harnstoff, $CO(NH_2)_2$, hat das Molgewicht 60,1, Wasser, H_2O, das Molgewicht 18,016.

Lösung 58. Zur Berechnung der Dampfdruckerniedrigung benutzt man Gl. (97). Man hat

$$\frac{15{,}477 - p_{\mathrm{Lm}}}{15{,}477} = \frac{5{,}130 \cdot 18{,}02}{104{,}9 \cdot 60{,}1}, \quad 15{,}477 - p_{\mathrm{Lm}} = 0{,}227, \quad \boldsymbol{p_{\mathrm{Lm}}} = \mathbf{15{,}250\,Torr.}$$

*Aufgabe 59

Man beobachtet bei der Auflösung von 0,645 g Naphthalin, $C_{10}H_8$, in 43,25 g Dioxan, $C_4H_8O_2$ (Siedepunkt $Kp = 100{,}8$°C) eine Siedepunktserhöhung von 0,364°C. Eine Substanz von unbekanntem Molgewicht (Benzil), von der man 0,784 g in 45,75 g des gleichen Lösungsmittels auflöst, zeigt eine Siedepunktserhöhung von 0,255°C. Es sind die molare Siedepunktserhöhung E_{d}, die molare Verdampfungswärme (Verdampfungsenthalpie) l_{d} für Dioxan und das unbekannte Molgewicht der Substanz (Benzil) zu ermitteln.

Lösung 59. Naphthalin hat das Molgewicht 128,2. Gl. (98) ergibt:

$$0{,}364 = \frac{0{,}645 \cdot E_{\mathrm{d}} \cdot 1000}{128{,}2 \cdot 43{,}25}, \quad \boldsymbol{E_{\mathrm{d}}} = \mathbf{3{,}13\,grad\,mol^{-1}\,kg.} \tag{a}$$

Hieraus gewinnt man mit Gl. (98) für die Verdampfungsenthalpie pro Gramm Dioxan λ_{d}:

$$3{,}13 = \frac{1{,}987 \cdot (273{,}2 + 100{,}8)^2}{1000\,\lambda_{\mathrm{d}}}, \quad \boldsymbol{\lambda_{\mathrm{d}}} = \mathbf{88{,}75\,cal/g.} \tag{b}$$

Das Molgewicht von Dioxan ist 88,1, also die molare Verdampfungsenthalpie

$$\boldsymbol{l_{\mathrm{d}}} = 88{,}1 \cdot 88{,}75 = \mathbf{7820\,cal/mol.} \tag{c}$$

Die Molgewichtsbestimmung von Benzil ergibt nach Gl. (98):

$$0{,}255 = \frac{0{,}784 \cdot 3{,}13 \cdot 1000}{45{,}75\,M}, \quad \boldsymbol{M} = \mathbf{210{,}1.} \tag{d}$$

*Aufgabe 60

Man beobachtet nach Auflösung von 0,241 g Milchsäure, $CH_3CH(OH) \cdot COOH$, in 53,50 g Wasser eine Siedepunktserhöhung von 0,0291°C. Die molare Siedepunktserhöhung für Wasser, E_{d}, ist 0,515 grad mol^{-1} kg. Ermittle das scheinbare Molekulargewicht $\overline{M}$ und den Dissoziationsgrad α der Milchsäure unter diesen Bedingungen.

Lösung 60. Nach Gl. (98) ergibt sich für das scheinbare Molekulargewicht $\overline{M}$ der Milchsäure:

$$0{,}0291 = \frac{0{,}241 \cdot 0{,}515 \cdot 1000}{\overline{M} \cdot 53{,}50}\,; \quad \boldsymbol{\overline{M} = 79{,}7}. \tag{a}$$

Das wirkliche Molekulargewicht der Milchsäure ist $M_0 = 90{,}1$. Die Milchsäure ist also teilweise dissoziiert. Der Dissoziationsgrad α ergibt sich aus dem scheinbaren Molgewicht $\overline{M}$ nach Gl. (19), wenn man in Betracht zieht, daß die Milchsäure mit einer COOH-Gruppe nur ein H-Ion abdissoziieren, also in $\varepsilon = 2$ Teile zerfallen kann. Man hat also:

$$\alpha = \frac{90{,}1 - 79{,}7}{79{,}7} = \mathbf{0{,}13}. \tag{b}$$

Die Milchsäure ist also in diesem Fall $\left[\text{bei } 100\,^\circ\text{C und bei einer Konzentration von } m = \frac{0{,}241 \cdot 1000}{53{,}50 \cdot 90{,}1} = 0{,}05 \text{ mol/1000 g } H_2O;\ \text{vgl. Gl. (59)}\right]$ zu 13% dissoziiert.

*Aufgabe 61

Die Gefrierpunktserniedrigung des menschlichen Blutes beträgt etwa 0,56° C (0,54 bis 0,58° C). Wie groß ist der osmotische Druck des Blutes, und wie groß muß man die Konzentration einer Kochsalzlösung machen, die den gleichen osmotischen Druck wie das menschliche Blut besitzt (physiologische Kochsalzlösung), wenn man den (scheinbaren) Dissoziationsgrad einer verdünnten Kochsalzlösung mit 0,85 ansetzt? Die molare Gefrierpunktserniedrigung für Wasser E_f ist 1,86 grad mol^{-1} kg.

Lösung 61. Aus Gl. (99) läßt sich die Molmenge m pro 1000 g Wasser ermitteln, die gleich der Konzentration c [mol/lit] gesetzt werden kann (sehr verdünnte wässerige Lösung!). Hiermit kann man nach Gl. (93) den osmotischen Druck des Blutes bei der Körpertemperatur von 37° C ausrechnen. Man hat:

$$m \approx c = \frac{0{,}56}{1{,}86} = 0{,}301 \text{ mol/lit}; \quad \boldsymbol{P} = 0{,}0821 \cdot (273 + 37) \cdot 0{,}56/1{,}86 = \mathbf{7{,}66\,Atm}. \tag{a}$$

Eine Kochsalzlösung von der Konzentration c_{NaCl} mol Kochsalz/lit hat infolge der starken Dissoziation (in Na- und Cl-Ionen) eine Molkonzentration an Dissoziationsprodukten von $c_{Diss} = c_{NaCl}\,(1 + \alpha)$ nach Gl. (16), die für den osmotischen Druck maßgebend ist. Man hat daher $c_{Diss} = c_{NaCl}\,(1 + 0{,}85)$, und diese muß gleich sein $m \approx c$ (Blut) $= 0{,}301$ mol/lit, also:

$$c_{NaCl}\,(1 + 0{,}85) = 0{,}301 = \frac{G_{NaCl}}{58{,}5}\,(1 + 0{,}85)\,, \ (\text{Molgewicht von Kochsalz} = 58{,}5);$$

$$\boldsymbol{G_{NaCl} = 9{,}5\,\text{g NaCl/lit}\,H_2O}, \ \text{also eine rd. 1-proz. Kochsalzlösung.} \tag{b}$$

*Aufgabe 62

Um den Polymerisationsgrad von Schwefel und Jod in solchen organischen Lösungsmitteln zu bestimmen, in die letzteres mit violetter Farbe eingeht, löst man 3,826 g Schwefel in 43,54 g Schwefelkohlenstoff (Siedepunkt $Kp = 46{,}2\,^\circ$C) und stellt eine Siedepunktserhöhung $\Delta T_d = 0{,}785\,^\circ$C fest. Außerdem löst man 4,575 g Jod in 45,28 g Schwefelkohlenstoff und beobachtet eine Siedepunktserhöhung von 0,912° C. Die molare Siedepunktserhöhung von Schwefelkohlenstoff ist $E_d = 2{,}29$ grad mol^{-1} kg.

Lösung 62. Einsetzen in Gl. (98) ergibt für Schwefel:

$$0{,}785 = \frac{3{,}826 \cdot 2{,}29 \cdot 1000}{43{,}54\,M}, \quad M_{\text{Schwefel}} = 256{,}2. \tag{a}$$

Da das Atomgewicht von Schwefel 32,06 ist, so wird 256,2 : 32,06 = 8. Demnach ist Schwefel in Schwefelkohlenstoff in Form von **S_8-Molekeln** gelöst.

Einsetzen in Gl. (98) ergibt für Jod:

$$0{,}912 = \frac{4{,}575 \cdot 2{,}29 \cdot 1000}{45{,}25\,M}, \quad M_{\text{Jod}} = 253{,}9. \tag{b}$$

Da das Atomgewicht von Jod 126,9 ist, so wird 253,9 : 126,9 = 2. Demnach ist Jod in Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe in Form von **J_2-Molekeln** gelöst.

*Aufgabe 63

Vergleichsweise gibt man 1,000 g Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$, Molgewicht = 169,2 zu 50,00 g Naphthalin ($C_{10}H_8$, Molgewicht = 128,2, Schmelzpunkt $F = 80{,}4\,°C$, Siedepunkt $Kp = 217{,}9\,°C$) und zu 50,00 g Kampfer ($C_{10}H_{16}O$, Molgewicht = 152,2, Schmelzpunkt $F = 178{,}8\,°C$, Siedepunkt $Kp = 204\,°C$). Bei der Auflösung in Naphthalin beobachtet man eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,815° C, bei der Auflösung in Kampfer dagegen eine Gefrierpunktserniedrigung von 4,73°C. Man berechne die kryoskopische Konstante (molare Gefrierpunktserniedrigung) E_f und die molare Schmelzenthalpie l_f für Naphthalin und für Kampfer und beachte die Ursache der großen Depressionsunterschiede.

Lösung 63. Einsetzen in Gl. (99) ergibt für Naphthalin:

$$0{,}815 = \frac{1{,}000\,E_f \cdot 1000}{50{,}00 \cdot 169{,}2}, \quad \boldsymbol{E_f = 6{,}9\ \text{grad mol}^{-1}\,\text{kg}} = \frac{1{,}987 \cdot (273{,}2 + 80{,}4)^2}{1000\,\lambda_f}. \tag{a}$$

Hieraus berechnet sich

$$\boldsymbol{\lambda_f = 36{,}0\ \text{cal/g}} \tag{b}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{l_f} = \lambda_f \cdot M_{\text{Napht}} = 36{,}0 \cdot 128{,}2 = \boldsymbol{4{,}6\ \text{kcal/mol}} \\ \text{als molare Schmelzwärme für Naphthalin bei } 80{,}4°\,\text{C}. \end{aligned}\right\} \tag{c}$$

Analog ergibt sich für Kampfer nach Gl. (99):

$$4{,}73 = \frac{1{,}000\,E_f \cdot 1000}{50{,}00 \cdot 169{,}2}, \quad \boldsymbol{E_f = 40{,}0\ \text{grad mol}^{-1}\,\text{kg}} = \frac{1{,}987 \cdot (273{,}2 + 178{,}8)^2}{1000\,\lambda_f}. \tag{d}$$

Hieraus berechnet sich

$$\boldsymbol{\lambda_f = 10{,}15\ \text{cal/g}} \tag{e}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{l_f} = \lambda_f \cdot M_{\text{Kampf}} = 10{,}15 \cdot 152{,}2 = \boldsymbol{1{,}55\ \text{kcal/mol}} \\ \text{als molare Schmelzwärme von Kampfer bei } 178{,}8\,°\text{C}. \end{aligned}\right\} \tag{f}$$

Bemerkung: Man erkennt aus den Formeln (a) und (d), daß für die hohe kryoskopische Konstante in erster Linie die relativ kleine Schmelzwärme von Kampfer und in zweiter Linie dessen relativ hoher Schmelzpunkt verantwortlich ist. Der tiefere Grund, warum die beiden Verbindungen Naphthalin und Kampfer mit ähnlichem Molekulargewicht, ähnlichem Siedepunkt und ähnlicher Verdampfungswärme und daher ähnlicher ebullioskopischer Konstante (5,80 grad mol^{-1} kg

für Naphthalin und 6,09 grad mol^{-1} kg für Kampfer) so stark verschiedene Schmelzwärmen, Schmelztemperaturen und damit kryoskopische Konstanten besitzen, liegt in dem räumlichen Aufbau dieser Moleküle. Während Naphthalin eine ebene Struktur besitzt, hat Kampfer, wie man sich am Modell überzeugen kann, eine fast kugelförmige, also hochsymmetrische Gestalt. Hoher Symmetriegrad hat anormal hohe Schmelzpunkte zur Folge (vgl. auch VIII, insbesondere Aufgabe 68 bis 71 und Bemerkung zu Aufgabe 71).

Kampfer wird infolge seiner hohen Depressionskonstante mit Vorliebe zur Molekulargewichtsbestimmung organischer Stoffe benutzt, da man zur Bestimmung der Temperaturerniedrigung meist mit gewöhnlichen Thermometern arbeiten kann und nicht auf die hochempfindlichen *Beckmann*-Thermometer zurückgreifen muß (Methode von *Rast*).

*Aufgabe 64

Ein Luftstrom perlt zuerst bei Raumtemperatur durch einen Satz kleiner Waschflaschen, die eine Lösung von 11,67 g Phenanthren in 102,4 g Benzol enthalten, sodann durch einen Satz von Waschflaschen mit reinem Benzol. Eine Kontrolle nach dem Abstellen des Luftstroms ergibt, daß der Satz Waschflaschen mit der Lösung um 2,9492 g abgenommen hat, der Satz Waschflaschen mit reinem Benzol, C_6H_6, dagegen nur um 0,1548 g. Wie groß ist das Molgewicht von Phenanthren?

Lösung 64. Der Luftstrom nimmt im ersten Satz Waschflaschen Benzol bis zur Sättigung mit dem über der Lösung herrschenden Partialdruck auf und ergänzt die Benzolbeladung über dem Reinbenzol zum Partialdruck des Reinbenzols in dem Maße, wie die Partialdrucke von Benzol in den beiden Waschflaschensätzen im Hinblick auf die Dampfdruckerniedrigung in der Lösung differieren. Da nach *Avogadro* [Gl. (10)] die Partialdrucke proportional der gewichtsmäßigen Benzolbeladung sein müssen, wenn man für Sättigung des Luftstroms Sorge trägt, ist die Dampfdruckerniedrigung proportional der über dem zweiten Flaschensatz noch zusätzlich aufgenommenen Benzolmasse, und der Dampfdruck über dem Reinbenzol proportional der Gesamtbeladung an Benzol, also proportional der Summe der Benzolmassen, die über dem ersten und zweiten Satz aufgenommen wurden. Mit dem Molgewicht von Benzol, 78,1, ergibt sich demnach nach Gl. (97):

$$\frac{0{,}1548}{2{,}9492 + 0{,}1548} = \frac{11{,}67 \cdot 78{,}1}{102{,}4\, M}, \quad \boldsymbol{M_{\text{Phenanthren}} = 178{,}5}.$$

*Aufgabe 65

Gibt man Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$, zu überschüssiger Kaliumcyanidlösung, so bildet sich ein komplexes Anion nach der Gleichung:

$$Hg(CN)_2 + x\, CN^- = [Hg(CN)_{x+2}]^{x(-)}. \tag{a}$$

Der Gefrierpunkt einer KCN-Lösung mit 0,5 mol KCN pro 1000 g H_2O beträgt $-1{,}635$°C. Fügt man zu 46,84 g einer derartigen KCN-Lösung 1,348 g Quecksilbercyanid hinzu, so steigt der Gefrierpunkt auf $-1{,}453$°C. Welche Formel muß man dem komplexen Anion zuschreiben? Kryoskopische Konstante von Wasser: $E_f = 1{,}86$ grad mol^{-1} kg.

Lösung 65. Gibt man zur KCN-Lösung 1 mol $Hg(CN)_2$, so assoziieren sich nach Gl. (a) $1 + x$ mol der linken Seite und geben 1 mol eines Komplexions. In der Bilanz hat man also für die ursprüngliche KCN-Lösung einen Zuwachs von 2 mol und ein Verschwinden von $1 + x$ mol, also insgesamt eine Abnahme von $(1 + x) - 2 = x - 1$ mol, nach Zufügung von 1 mol $Hg(CN)_2$. Im obigen Fall werden – mit einem

Molgewicht von $Hg(CN)_2 = 252{,}6$ — zur KCN-Lösung 1,348/252,6 mol $Hg(CN)_2$ hinzugefügt; die Lösung verarmt demgemäß um $(x - 1)$ 1,348/252,6 mol, und dies hat eine Veränderung des Gefrierpunkts um $1{,}635 - 1{,}453 = 0{,}182$ °C zur Folge. Das Molgewicht von KCN ist 65,1; also sind in 46,84 g der obigen KCN-Lösung

$$\frac{46{,}84 \cdot 1000}{(1000 + 0{,}5 \cdot 65{,}1)} = 45{,}36 \text{ g } H_2O$$

enthalten.

Nach Gl. (99) hat man daher:

$$0{,}182 = \frac{(x-1)\,1{,}348 \cdot 1{,}86 \cdot 1000}{252{,}6 \cdot 45{,}36}\,; \quad \text{also} \quad x - 1 = 0{,}832\,, \quad x = 1{,}832\,. \qquad \text{(b)}$$

$x + 2$ ist also 3,832, liegt somit zwischen 3 und 4. Der Hg-Komplex in Gl. (a) ist demnach **ein Gemisch von $[Hg(CN)_4]''$-Ionen und von $[Hg(CN)_3]'$-Ionen.**

VIII

Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks. Bestimmung von Verdampfungs-, Sublimations- und Schmelzwärmen

1. Für das Gleichgewicht zwischen zwei Aggregatzuständen I und II mit einem Freiheitsgrad gilt bei der Umwandlung von I $\rightarrow$ II:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{T(V_{II} - V_I)} \quad \text{(nach } \textit{Clausius-Clapeyron}\text{)} \tag{101}$$

ΔH = Enthalpieänderung beim Übergang I $\rightarrow$ II;

also beim Übergang: flüssig $\rightarrow$ Dampf: $\Delta H = L_d$ = (äußere) Verdampfungswärme (Verdampfungsenthalpie),

beim Übergang: fest $\rightarrow$ Dampf: $\Delta H = L_s$ = (äußere) Sublimationswärme (Sublimationsenthalpie),

beim Übergang: fest $\rightarrow$ flüssig: $\Delta H = L_f$ = Schmelzwärme (Schmelzenthalpie).

V_I und V_{II} sind die Volumina vor und nach der Umwandlung bei der Temperatur T.

p ist der Gleichgewichtsdruck; $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$ ist die Steigung der Gleichgewichtsdruck-Temperaturkurve.

2. In einem Bereich, der genügend weit von der kritischen Temperatur entfernt liegt, läßt sich im Falle des Übergangs: flüssig $\rightarrow$ Dampf (Verdampfung) und fest $\rightarrow$ Dampf (Sublimation) V_I gegen V_{II} vernachlässigen und auf V_{II} die Gleichung für ideale Gase (2) anwenden. Unter diesen Voraussetzungen hat man (auf 1 mol bezogen):

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{l_u}{RT^2}, \tag{102}$$

worin l_u je nach dem Übergang die molare Verdampfungsenthalpie l_d oder die molare Sublimationsenthalpie l_s in cal/mol und R die Gaskonstante = 1,9865 cal/(grad mol) bedeutet.

3. Für kleine Temperaturintervalle, in denen man l_d konstant ansetzen oder einen Mittelwert $\bar{l}_d$ verwenden kann, gilt für die Dampfdruckgleichung als [durch Integration von Gl. (102) erhaltene] Näherung:

$$\log p_1 - \log p_2 = \frac{\bar{l}_d}{4{,}574}(1/T_2 - 1/T_1); \tag{103}$$

somit

$$\bar{l}_d = 4{,}574\,\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\log(p_1/p_2)\ [\text{cal}]; \tag{104}$$

ein entsprechender Ausdruck gilt für $\bar{l}_s$ mit Druckwerten p_1' und p_2' der Dampfdruckkurve des festen Aggregatzustandes.

Für die Schmelzwärme l_f gilt am Schmelzpunkt:

$$l_f = l_s - l_d \tag{105}$$

und für die molare Umwandlungswärme l_u im festen Zustand:

$$l_u = l_{s(u)} - l_{s(o)}, \tag{106}$$

wobei $l_{s(u)}$ die molare Sublimationswärme unmittelbar unterhalb und $l_{s(o)}$ die gleiche Größe unmittelbar oberhalb des Umwandlungspunktes darstellt.

4. Gl. (103) läßt sich auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} &\log p = -A/T + B \\ \text{mit}\quad &A = \frac{\bar{l}_d}{4{,}574} \quad \text{und} \quad B = \log p_0 + \frac{\bar{l}_d}{4{,}574\, T_0}; \end{aligned}\right\} \tag{107}$$

(p_0, T_0) stellt irgendeinen Meßpunkt der Dampfdruckkurve dar.

Nach Gl. (107) hat $\log p$ als Ordinate gegen $1/T$ als Abszisse aufgetragen in erster Näherung die Form einer Geraden. Stehen zwei Meßpunkte (p, T) der Dampfdruckkurve zur Verfügung, so kann man in einem $\log p \to 1/T$-Diagramm im Hinblick auf Gl. (107) in nicht zu großen Intervallen und mit genügendem Abstand vom kritischen Punkt die Zwischenwerte mit guter Näherung durch lineare Intrapolation ermitteln.

5. In größeren Intervallen und bei genauerer Intrapolation kann man zwischen zwei bekannten p, T-Wertepaaren, (p_1, T_1) und (p_2, T_2), interpolieren nach der Formel

$$\log p = -\frac{A'}{T} + B' \log T + C', \tag{108}$$

mit $B' = \frac{c_{pD} - c_{pF}}{1{,}9867}$; c_{pD} und c_{pF} sind die mittleren molaren spez. Wärmen (Molwärmen) im Dampf- und im kondensierten Zustand bei konstantem Druck.

$$A' = [\log (p_1/p_2) - B' \log (T_1/T_2)] \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2},$$

$$C' = \log p_1 + A'/T_1 - B' \log T_1.$$

Gl. (108) und die Konstanten gehen bei Vernachlässigung von B' in die entsprechenden Ausdrücke von Gl. (107) über. Sind die Molwärmen unbekannt, so kann man Gl. (108) bei der Kenntnis von drei p, T-Wertepaaren zur Intrapolation verwenden [drei Gleichungen (108) mit den drei Unbekannten A', B', C'].

6. Kennt man nur ein p, T-Wertepaar, nämlich den Siedepunkt T_{760} bei 760 mm Hg, so kann man unter Berücksichtigung der *Trouton*schen Regel:

$$l_d/T_{760} \approx 21{,}5 \text{ cal/(grad mol)} \tag{109}$$

durch Einsetzen von Gl. (109) in (107) die folgende rohe Interpolationsformel für den Dampfdruck gewinnen:

$$\log p/\text{mm Hg} = -\frac{21{,}5}{4{,}574} \frac{T_{760}}{T} + \left(\log 760 + \frac{21{,}5}{4{,}574}\right) = -4{,}7\, T_{760}/T + 7{,}6. \tag{110}$$

Nach dieser Interpolationsformel sollten sich die Dampfdruckkurven sämtlicher Stoffe in der $\log p/\text{mm Hg} \rightarrow 1/T$-Auftragung im Fluchtpunkt: $1/T_0 = 0$, $\log p_0/\text{mm Hg} = 7{,}6$ schneiden.

Die Erfahrung weist auf die folgenden Regeln hin:

a) Für niedrigmolekulare anorganische und organische Stoffe ohne große Dipolmomente (insbesondere ohne OH-Gruppen) kann man Gl. (110) mit dem Fluchtpunkt: $1/T_0 = 0$, $\log p_0/\text{mm Hg} = 7{,}6$ zur Orientierung über die Siedepunkte unter veränderlichen Druckbedingungen recht gut verwenden. (111)

b) Für den Gesamtbereich der organischen Stoffe mit im allgemeinen größerem Molgewicht erhält man mit einem Fluchtpunkt: $1/T_0 = 0$, $\log p_0/\text{mm Hg} = 8{,}3$ eine befriedigende Übersicht über die Siedepunkte bei veränderlichem Barometerstand oder bei Destillationen unter vermindertem Druck (für aliphatische Kohlenwasserstoffe unter 760 mm Hg etwas zu hohe, für Alkohole und Phenole etwas zu tiefe Siedetemperaturen); also hier:

$$\log p/\text{mm Hg} = -5{,}4 \cdot T_{760}/T + 8{,}3\,. \tag{112}$$

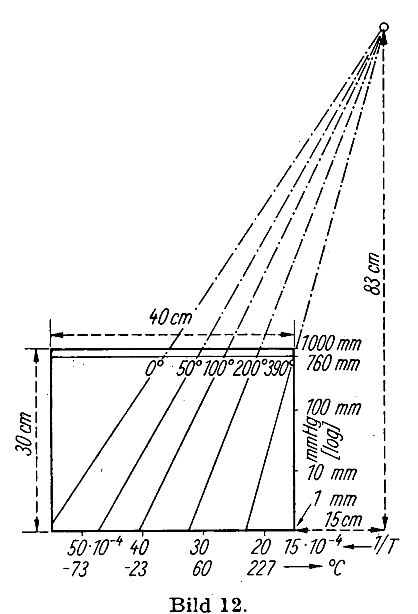


Bild 12.
Anfertigung einer Dampfdrucktafel

Mit Rücksicht auf die laufende nützliche Verwendung der Dampfdruckbeziehung, Gl. (112), in der organisch-chemischen Praxis ist es zweckmäßig, ein Diagramm auf Millimeterpapier in folgender Weise aufzuzeichnen; vgl. Bild 12:

Man trägt auf Millimeterpapier (30 × 40 cm) als Abszisse von rechts nach links die reziproken absoluten Temperaturen ($1/T$) ($1 \cdot 10^{-4} \triangleq 1$ cm)[1], beginnend mit $15 \cdot 10^{-4}$ (entspr. 667° K oder 394° C) und als Ordinate von unten nach oben die Logarithmen der Drucke in mm ($\log 10 = 1 \triangleq 10$ cm), beginnend mit $\log 1 = 0$ bis $\log 1000 = 3 \triangleq 30$ cm auf, und schreibt an die Abszissen- und Ordinatenwerte die entsprechenden Temperaturen und Drucke in °C bzw. mm Hg.

Man zieht die 760 mm-Linie bei $\log 760 = 2{,}881 \triangleq 28{,}81$ cm und trägt auf ihr die reziproken absoluten Temperaturen ($1/T$) von rechts in Abständen von 10° C, beginnend mit 390° C [$= 1/(390 + 273) = 15{,}08 \cdot 10^{-4} \triangleq 15{,}08 - 15 = 0{,}08$ cm] bis 0° C ($= 1/273 = 36{,}63 \cdot 10^{-4} \triangleq 36{,}63 - 15 = 21{,}63$ cm) durch Markierung mit einem Stecknadelstich auf und schreibt diese Temperaturwerte (also die Siedepunkte) an die 760 mm-Linie.

Hierauf heftet man das Millimeterpapier winkelrecht auf ein Reißbrett und konstruiert den Fluchtpunkt, indem man von der unteren rechten Ecke des Millimeterpapiers 15 cm nach rechts und von hier 83 cm nach oben geht.

Vom Fluchtpunkt aus zieht man durch die markierten Punkte der 760 mm-Linie, also in Abständen von 10° C, strahlenförmig die Dampfdruckgeraden, nachdem man zweckmäßigerweise zum bequemen Anlegen des Lineals in den Fluchtpunkt eine Stecknadel fest eingesteckt hat.

Ein derartiges Diagramm gestattet durch Intrapolation leicht und schnell die Orientierung über die Veränderung der Siedepunkte bei verändertem Barometerstand und bei Destillationen unter vermindertem Druck.

c) Für Kohlenwasserstoffe, denen im Hinblick auf die mit Treibstoffen und Kohlenwasserstoffen arbeitende Industrie eine besondere Bedeutung zukommt, kann man Gl. (103), (107) und (110) dahin präzisieren, daß man für

---

[1]) $\triangleq$ bedeutet „entspricht (proportional zu)".

α) rein aromatische und polyaromatische Kohlenwasserstoffe und deren Methylierungsprodukte für die Dampfdruckkurven der flüssigen Phase als gemeinsamen Schnittpunkt (Fluchtpunkt) der $\log p/\text{mm Hg} \to 1/T$-Geraden

$$\log p_0/\text{mm Hg} = 7{,}18, \quad T_0 = 3000^\circ\,\text{K} \quad (1/T_0 = 3{,}33 \cdot 10^{-4}\,\text{grad}^{-1}) \tag{113}$$

ansetzt.

Kennt man den Siedepunkt $Kp_{760} = T_{760}$ [°K], so folgt hieraus in erster Näherung für die mittlere molare Verdampfungswärme $\bar{l}_d$ nach Gl. (104):

$$\bar{l}_d = 4{,}574 \cdot 3000\,(7{,}18 - \log 760)\,\frac{T_{760}}{3000 - T_{760}} = 59 \cdot \frac{T_{760}}{3000 - T_{760}}\ \text{kcal/mol}. \tag{114}$$

Mit geringerer Genauigkeit läßt sich auch (insbesondere in Unkenntnis des Siedepunktes) die empirische Formel:

$$\bar{l}_d = 2{,}5 + 0{,}070\,M\ \text{kcal/mol} \quad (M = \text{Molgewicht}) \tag{115}$$

verwenden.

β) Für die Dampfdruckkurven der festen Phase (Sublimationsdruckkurven) kann man in roher Näherung als gemeinsamen Schnittpunkt (Fluchtpunkt) für die Polyaromaten und deren Methylierungsprodukte in Abwesenheit eines Umwandlungspunkts im festen Zustand ansetzen:

$$\log p_0'/\text{mm Hg} = 9{,}7, \quad T_0' = 3000^\circ\,\text{K} \quad (1/T_0' = 3{,}33 \cdot 10^{-4}\,\text{grad}^{-1}). \tag{116}$$

Kennt man den Schmelzpunkt $F = T_F$ [°K] und den zugehörigen Dampfdruck p_F (Tripelpunktsdruck als Schnittpunkt der Dampfdruckkurve der flüssigen und festen Phase und der Phasengrenze fest-flüssig), so folgt in roher Näherung für die mittlere molare Sublimationswärme $\bar{l}_s$ aus Gl. (104):

$$\left.\begin{aligned}\bar{l}_s &= 4{,}574 \cdot 3000\,(9{,}7 - \log p_F/\text{mm Hg})\,\frac{T_F}{3000 - T_F}\\ &= 13{,}72\,(9{,}7 - \log p_F/\text{mm Hg})\,\frac{T_F}{3000 - T_F}\ \text{kcal/mol}\end{aligned}\right\} \tag{117}$$

und für die mittlere molare Schmelzwärme $\bar{l}_f = \bar{l}_s - \bar{l}_d$ [vgl. Gl. (105)] in roher Abschätzung mit Gl. (117) und (114) unter Ersatz von log 760 und T_{760} durch $\log p_F/\text{mm Hg}$ und T_F:

$$\left.\begin{aligned}\bar{l}_f &\approx 4{,}574\,[(9{,}7 - \log p_F/\text{mm Hg}) - (7{,}18 - \log p_F/\text{mm Hg})] \cdot \frac{3000\,T_F}{3000 - T_F}\\ &= 34{,}6\,\frac{T_F}{3000 - T_F}\ \text{kcal/mol.}\end{aligned}\right\} \tag{118}$$

γ) Die Dampfdruckkurven aliphatischer Kohlenwasserstoffe haben in der $\log p/\text{mm Hg} \to 1/T$-Auftragung eine stärkere (Rechts-)Abweichung (Konkav-Krümmung) als die Aromaten. Man kann als gemeinsamen Schnittpunkt (Fluchtpunkt) der Dampfdruckkurven der flüssigen Phase für den Bereich zwischen 1 mm und 760 mm Hg ansetzen:

$$\log p_0/\text{mm Hg} = 6{,}68, \quad T_0 = 1750^\circ\,\text{K} \quad (1/T_0 = 5{,}71 \cdot 10^{-4}\,\text{grad}^{-1}) \tag{119}$$

und für den Bereich um 760 mm:

$$\log p_0/\text{mm Hg} = 6{,}83, \quad T_0 = 3510^\circ\,\text{K} \quad (1/T_0 = 2{,}85 \cdot 10^{-4}\,\text{grad}^{-1}). \tag{120}$$

Für hydroaromatische und alkylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe liegt der Fluchtpunkt zwischen demjenigen der Polyaromaten und dem der aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Angaben für eine Abschätzung der Sublimationsdruckkurven der aliphatischen Kohlenwasserstoffe können im Hinblick auf die häufige Existenz von Umwandlungspunkten im festen Zustand nicht gemacht werden.

Für n-Paraffine kann man in Ermangelung von Angaben über den Siedepunkt die mittlere molare Verdampfungswärme $\bar{l}_d$ zwischen 760 und 1 mm Hg nach der Formel:

$$\bar{l}_d = 1{,}42\,\sqrt{M + 40} - 8{,}6 \text{ kcal/mol} \tag{121}$$

abschätzen.

Die Werte für $\bar{l}_d$ bei 760 mm liegen dann um 5% (bei C_5) bis 15% (C_{10} und höher) niedriger. (122)

$\bar{l}_d$ kann man bei Angabe des Siedepunkts $Kp_{760} = T_{760}$ [°K] analog Gl. (114) für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe zwischen 1 und 760 mm abschätzen nach der Formel:

$$\bar{l}_d = 30{,}4\,\frac{T_{760}}{1750 - T_{760}} \text{ kcal/mol}, \tag{123}$$

in der Umgebung von 760 mm zu:

$$\bar{l}_d = 63{,}4\,\frac{T_{760}}{3510 - T_{760}} \text{ kcal/mol.} \tag{124}$$

7. Wegen einer genaueren Berechnung der Dampfdruckkurven bei Kenntnis der Normalentropie vgl. XI.

*Aufgabe 66

Durch n-Pentan, n-C_5H_{12}, (Siedepunkt $Kp = 36{,}2$°C) perlen 8 lit Luft bei einer Temperatur von 18°C und einem Barometerstand von 710 mm Hg. Welches Volumen hat die nach Passieren des Pentans mit Pentan gesättigte Luft und wieviel Gramm Pentan hat sie aufgenommen?

Die Berechnung soll durchgeführt werden

a) ohne Zusatzangaben über die Dampfdruckdaten des Pentans,

b) mit dem zusätzlichen Tabellenwert: Siedepunkt von Pentan bei 100 mm Hg $= -12{,}4$°C.

Lösung 66. Zuerst muß man den Dampfdruck von Pentan bei 18°C ermitteln.

Im Fall a) kann man Gl. (121) in Verbindung mit (103) verwenden und erhält für

$$\bar{l}_d = 1{,}42 \cdot \sqrt{72 + 40} - 8{,}6 = 6{,}43 \text{ kcal/mol}^{1)}, \quad (M_{\text{Pentan}} = 72). \tag{a}$$

Einsetzen von (a) in Gl. (103) ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \log p/\text{mm Hg} &= \log 760 - \frac{6430}{4{,}574}\,(1/291 - 1/309{,}2) = 2{,}5963;\\ \boldsymbol{p_{\text{Pentan}}} &= \mathbf{395\ mm\ Hg\ bei\ 18°C}^{2)}. \end{aligned}\right\} \tag{b}$$

Da der Gesamtdruck nach dem Barometerstand 710 mm Hg sein muß, so bleibt für die Luft nach dem Beladen mit Pentan noch ein Partialdruck von 710 — 395 = 315 mm Hg übrig. (c)

---

[1] $\bar{l}_d$ bei 760 mm Hg für 36°C wäre nach (122) um 5% kleiner, also 6,11 kcal/mol; experimentell bestimmte Werte sind 6,19 kcal/mol für 30°C und 6,08 kcal/mol für 40°C.

Man kann statt Gl. (121) auch Gl. (123) benutzen und findet statt (a):

$$\bar{l}_d = 30{,}4\,\frac{273 + 36{,}2}{1750 - (273 + 36{,}2)} = 6{,}51 \text{ kcal/mol}.$$

[2] Gl. (110) würde ergeben:

$$\log p/\text{mm Hg} = -4{,}7 \cdot \frac{273 + 36{,}2}{273 + 18} + 7{,}6 = 2{,}605;\quad p_{\text{Pentan}} = 403 \text{ mm Hg bei } 18°\text{C}.$$

Auf diesen Druck von 315 mm Hg muß sich die Luft vom ursprünglichen Druck von 710 mm durch Ausdehnung nach der Gleichung für ideale Gase (1) reduzieren. Aus 8 lit Luft werden demnach

$$V_L \cdot 315 = 8 \cdot 710 \quad \boldsymbol{V_L = 18\,\textbf{lit Luft (pentanhaltig)}}. \tag{d}$$

Für die Masse des Pentans in der Luft findet man nach der Gasgleichung (2) mit $V = 18$ lit, $p = 395$ mm Hg, $\vartheta = 18°$C:

$$\frac{395}{760} \cdot 18 = \frac{G \cdot (273 + 18) \cdot 0{,}082}{72} \qquad \boldsymbol{G_{\text{Pentan}} = 28{,}2\ \textbf{Gramm Pentan}}. \tag{e}$$

Im Fall b) kann man

α) entweder $\bar{l}_d$ und p_{Pentan} rechnerisch ermitteln und findet mit Gl. (104):

$$\bar{l}_d = \frac{4{,}574\,(273 + 36{,}2)\,(273 - 12{,}4)\log(760/100)}{36{,}2 - (-12{,}4)} = 6680\ \text{cal/mol}. \tag{f}$$

Einsetzen von (f) in Gl. (103) ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \log p/\text{mm Hg} &= \log 760 - \frac{6680}{4{,}574}(1/291 - 1/309{,}2) = 2{,}5855; \\ \boldsymbol{p_{\text{Pentan}}} &\boldsymbol{= 385\ \textbf{mm Hg bei}\ 18°\ \textbf{C}}; \end{aligned}\right\} \tag{g}$$

β) oder aber man ermittelt log p/mm Hg meist bequemer durch graphische Interpolation [Gl. (107); vgl. auch Bemerkung zu Aufgabe 46], indem man auf Millimeterpapier die Logarithmen der beiden gegebenen Druckwerte 760 mm (2,881) und 100 mm (2,0) als Ordinate gegen $1/T$, also $1/(273 + 36{,}2) = 32{,}34 \cdot 10^{-4}$ grad^{-1} und $1/(273 - 12{,}4) = 38{,}37 \cdot 10^{-4}$ grad^{-1}, als Abszisse aufträgt, durch eine Gerade verbindet und bei 18°C, also bei $1/(273 + 18) = 34{,}36 \cdot 10^{-4}$ grad^{-1}, den zugehörigen Ordinatenwert log p/mm Hg = 2,586, $\boldsymbol{p}$ **= 385 mm Hg** abliest.

Mit dem auf diese Weise ermittelten Dampfdruck von Pentan bei 18°C, $p_{\text{Pentan}} = 385$ mm, errechnet man, wie oben, das Luftvolumen nach der Pentanbeladung zu

$$\boldsymbol{V_L} = \frac{8 \cdot 710}{710 - 385} = \mathbf{17{,}4\ \textbf{lit Luft (pentanhaltig)}} \tag{h}$$

und die Masse des aufgenommenen Pentans zu

$$\boldsymbol{G = 27{,}4\ \textbf{g Pentan}}. \tag{i}$$

Bemerkung: Die in den früheren Aufgaben (45, 46, 47, 49, 50, 51, 54, 55, 56) angegebenen Dampfdrucke wurden durch graphische Interpolation nach dem oben angegebenen Verfahren gewonnen.

Aufgabe 67

Von Methylenchlorid, das als Kältemittel Verwendung findet, sind drei Dampfdruckwerte gegeben:

$$\begin{aligned} p_1 &= 0{,}0355\ \text{at (techn. Atmos.) bei}\ -30°\text{C}, \\ p_2 &= 0{,}190\ \ \text{at (techn. Atmos.) bei}\quad 0°\text{C}, \\ p_3 &= 1{,}020\ \ \text{at (techn. Atmos.) bei}\ +40°\text{C}. \end{aligned}$$

Man finde eine Interpolationskurve, welche die Zwischenwerte möglichst genau wiedergibt und gebe beispielsweise die Dampfdrucke bei −15°C und bei +20°C an.

Lösung 67. Man benutzt die Interpolationsformel (108):

$$-1/T \cdot A' + \log T \cdot B' + C' = \log p. \qquad \text{(a)}$$

Durch jeweiliges Einsetzen der gegebenen drei Wertepaare (p, T) erhält man drei Gleichungen mit den drei Unbekannten A', B', C', die man in üblicher Weise nach der Eliminationsmethode oder mit der Determinantenformel[1]) auflöst. Man hat:

$$\begin{aligned} -1/T_1 \, A' + \log T_1 \cdot B' + C' &= \log p_1, \\ -1/T_2 \cdot A' + \log T_2 \cdot B' + C' &= \log p_2, \\ -1/T_3 \, A' + \log T_3 \cdot B' + C' &= \log p_3, \end{aligned} \quad \text{mit} \quad \left. \begin{aligned} -1/T_1 &= -41{,}152 \cdot 10^{-4}, \\ \log T_1 &= 2{,}38561, \\ \log p_1 &= 0{,}55023 - 2 = -1{,}44977, \\ -1/T_2 &= -36{,}630 \cdot 10^{-4}, \\ \log T_2 &= 2{,}43616, \\ \log p_2 &= 0{,}27875 - 1 = -0{,}72125, \\ -1/T_3 &= -31{,}949 \cdot 10^{-4}, \\ \log T_3 &= 2{,}49554, \\ \log p_3 &= 0{,}00860. \end{aligned} \right\} \text{(b)}$$

Hieraus folgt:

$$A' = \frac{\begin{vmatrix} \log p_1 & \log T_1 & 1 \\ \log p_2 & \log T_2 & 1 \\ \log p_3 & \log T_3 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -1/T_1 & \log T_1 & 1 \\ -1/T_2 & \log T_2 & 1 \\ -1/T_3 & \log T_3 & 1 \end{vmatrix}}, \qquad \text{(c)}$$

$$B' = \frac{\begin{vmatrix} -1/T_1 & \log p_1 & 1 \\ -1/T_2 & \log p_2 & 1 \\ -1/T_3 & \log p_3 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -1/T_1 & \log T_1 & 1 \\ -1/T_2 & \log T_2 & 1 \\ -1/T_3 & \log T_3 & 1 \end{vmatrix}}, \qquad \text{(d)}$$

oder aufgelöst (auch unmittelbar aus (b) nach der Eliminationsmethode zu gewinnen):

$$A' = \frac{(\log p_2 - \log p_1)(\log T_3 - \log T_1) - (\log p_3 - \log p_1)(\log T_2 - \log T_1)}{(1/T_1 - 1/T_2)(\log T_3 - \log T_1) - (1/T_1 - 1/T_3)(\log T_2 - \log T_1)}, \qquad \text{(e)}$$

$$B' = \frac{(1/T_1 - 1/T_2)(\log p_3 - \log p_1) - (1/T_1 - 1/T_3)(\log p_2 - \log p_1)}{(1/T_1 - 1/T_2)(\log T_3 - \log T_1) - (1/T_1 - 1/T_3)(\log T_2 - \log T_1)}. \qquad \text{(f)}$$

C' gewinnt man durch Einsetzen des ermittelten A'- und B'-Wertes in eine der Ausgangsgleichungen.

Die numerische Auswertung ergibt nach (e) und (f) mit den Werten unter (b):

$$\boldsymbol{A'} = \frac{0{,}72852 \cdot 0{,}10993 - 1{,}45837 \cdot 0{,}05055}{4{,}522 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}10993 - 9{,}203 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}05055} = \frac{0{,}6366 \cdot 10^{-2}}{3{,}19 \cdot 10^{-6}} = \mathbf{1995{,}6\ grad}, \qquad \text{(g)}$$

$$\boldsymbol{B'} = \frac{4{,}522 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}45837 - 9{,}203 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}72852}{4{,}522 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}10993 - 9{,}203 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}05055} = \frac{-0{,}10982 \cdot 10^{-4}}{3{,}19 \cdot 10^{-6}} = \mathbf{-3{,}4426}, \qquad \text{(h)}$$

$$\left. \begin{aligned} \boldsymbol{C'} &= +\log p_2 + A'/T_2 - B' \log T_2 = -0{,}72125 + \frac{1995{,}6}{273} + 3{,}4426 \cdot 2{,}43616 \\ &= -0{,}72125 + 7{,}3099 + 8{,}3867 = \mathbf{14{,}9754}. \end{aligned} \right\} \text{(i)}$$

[1]) Kenntnis der Determinantenlehre ist zum Verständnis und zur Lösung dieser Aufgabe **nicht** erforderlich. Die Dimensionsbezeichnungen für p [at] und T [°K] werden hier weggelassen.

Somit gewinnt man durch Einsetzen der gefundenen numerischen Werte für die drei Konstanten in Gl. (108) als Dampfdruckkurve für Methylenchlorid im Bereich von $-30°$C bis $+40°$C folgenden Ausdruck:

$$\log p/\text{at} = -\frac{1995{,}6}{T} - 3{,}4426 \log T/\text{grad} + 14{,}9754 . \qquad \text{(k)}$$

Mit dieser Formel erhält man für

$$+20° \text{C} (= 293° \text{K}): \log p/\text{at} = 0{,}6720 - 1, \quad \mathbf{p = 0{,}470\,at}$$

und für

$$-15° \text{C} (= 258° \text{K}): \log p/\text{at} = 0{,}9383 - 2, \quad \mathbf{p = 0{,}0867\,at.}$$

Bemerkung: Die Genauigkeit der Intrapolationsformel kann man danach beurteilen, daß die Werte für $+20°$C und für $-15°$C, also für die am weitesten von den gegebenen Fixpunkten $+40°$, $0°$ und $-30°$C entfernt liegenden Temperaturen, mit den experimentellen Werten für diese Temperaturen völlig identisch sind.

Probleme, welche die Auflösung von Gleichungssystemen mit zwei oder mehreren Unbekannten erfordern, kann man im allgemeinen nicht mit dem Rechenschieber behandeln; sie erfordern vielmehr eine größere, nur durch Verwendung von Logarithmen zu erreichende Genauigkeit (und entsprechende Genauigkeit der etwa notwendigen experimentellen Daten), da sie meistens die Ermittelung kleiner Differenzen großer Zahlen und die dadurch bedingten großen Fehlerquellen mit sich bringen; vgl. auch Bemerkung zu Aufgabe 4.

Aufgabe 68

Es soll vergleichsweise der Verlauf der Dampfdruckkurve (flüssig-fest), der Tripelpunkt p_F (Dampfdruck am Schmelzpunkt) und die molare Schmelzwärme l_f der Isomerenpaare mit unterschiedlicher Molekülsymmetrie: 1. Anthracen—Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, und 2. p-Xylol — m-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$, abgeschätzt werden. Die folgenden Daten sind gegeben:

Anthracen: $Kp_{760} = 342°$ C, $Kp_{100} = 249°$ C, $F = 219°$ C;

Phenanthren: $Kp_{760} = 339°$ C, $Kp_{100} = 245°$ C, $F = 101°$ C;

p-Xylol: $Kp_{760} = 138°$ C, $F = 13{,}2°$ C;

m-Xylol: $Kp_{760} = 139°$ C, $F = -53{,}5°$ C;

(Kp = Siedepunkt; F = Schmelzpunkt)

Die fraglichen Substanzen besitzen keinen Umwandlungspunkt im festen Zustand.

Lösung 68. Man ermittelt zuerst den Dampfdruck am Schmelzpunkt (Tripelpunktsdruck) durch rechnerische oder graphische Extrapolation der gegebenen Werte mit Gl. (103) im Fall 1, bzw. mit Gl. (113) im Fall 2. Hierauf kann man mit Gl. (116) und (117) den Verlauf der Dampfdruckkurve des festen Zustandes, die ebenfalls durch den Tripelpunkt geht, abschätzen.

1. Da in diesem Fall zwei Dampfdruckwerte des flüssigen Zustandes gegeben sind, kann man den Tripelpunktsdruck p_F entweder nach Gl. (107) graphisch ermitteln (vgl. Bild 13) oder über Gl. (104) für $\bar{l}_d$ nach Gl. (103) berechnen. Man hat für

Anthracen:

Nach Gl. (104):

$$\bar{l}_d = \frac{4{,}574\,(342 + 273)\,(249 + 273) \cdot \log(760/100)}{342 - 249} = \mathbf{13{,}92\,kcal/mol}; \tag{a}$$

nach Gl. (103):

$$\left.\begin{aligned} \log p_F/\text{mm Hg} &= \log 760 - \frac{13920}{4{,}574}\,[1/(219 + 273) - 1/(342 + 273)] = \mathbf{1{,}644}; \\ p_F &= \mathbf{44\,mm\,Hg}. \end{aligned}\right\} \tag{b}$$

Die Dampfdruckkurve des festen Anthracen geht durch den Tripelpunkt ($p_F = 44$ mm; $F = 219\,°$C) und nach Gl. (116) angenähert durch den Fluchtpunkt ($\log p_0'/\text{mm Hg} = 9{,}7$; $T_0' = 3000\,°$K); demnach wird mit Gl. (117):

$$\bar{l}_s = 13{,}72\,(9{,}7 - 1{,}644)\,\frac{492}{3000 - 492} = \mathbf{21{,}7\,kcal/mol}. \tag{c}$$

Hiermit liefert Gl. (103) für die Sublimationstemperatur des festen Anthracens z. B. bei einem Dampfdruck $p = 1/100$ mm, $\log p/\text{mm Hg} = -2$ als rohe Abschätzung:

$$(-2 - 9{,}7) = -\frac{21700}{4{,}574}\,(1/T - 1/3000); \quad \mathbf{1/T = 28{,}00 \cdot 10^{-4}\,grad^{-1}}. \tag{d}$$

Entweder aus diesen Werten oder durch Extrapolation der Dampfdruckkurve des festen Anthracens durch Fluchtpunkt und Tripelpunkt läßt sich der Verlauf der Dampfdruckkurve von Anthracen unterhalb des Schmelzpunktes roh abschätzen und damit ein angenähertes Bild des gesamten Dampfdruckverlaufs von Anthracen gewinnen; vgl. Bild 13. Eine rohe Abschätzung der molaren Schmelzwärme l_f bekommt man nach Gl. (105) aus der Differenz von $\bar{l}_s$ und $\bar{l}_d$ unter der bei den Polyaromaten gültigen Voraussetzung, daß l_s und l_d nur wenig temperaturabhängig sind und daß kein Umwandlungspunkt im festen Zustand vorhanden ist. Also hier:

$$\bar{l}_f \approx 21{,}7 - 13{,}92 \approx \mathbf{7{,}8\,kcal/mol}. \tag{e}$$

Experimentelle Messungen ergaben: $l_f = 6{,}89$ kcal/mol.

Phenanthren:

Die Rechnung, bzw. die graphische Extrapolation, wird analog wie im Falle des Anthracens durchgeführt. Man hat:

$$\bar{l}_d = \frac{4{,}574\,(339 + 273)\,(245 + 273) \cdot \log(760/100)}{339 - 245} = \mathbf{13{,}60\,kcal/mol}. \tag{f}$$

$$\left.\begin{aligned} \log p_F/\text{mm Hg} &= \log 760 - \frac{13600}{4{,}574}\,[1/(101 + 273) - 1/(339 + 273)] = \mathbf{0{,}789 - 1}; \\ p_F &= \mathbf{0{,}6\,mm\,Hg}. \end{aligned}\right\} \tag{g}$$

$$\bar{l}_s = 13{,}72\,[9{,}7 - (0{,}789 - 1)]\,\frac{374}{3000 - 374} = \mathbf{19{,}4\,kcal/mol}. \tag{h}$$

Für einen Dampfdruck des festen Phenanthren von $p = 1/100$ mm Hg, $\log p/\text{mm Hg} = -2$ erhält man in roher Abschätzung:

$$(-2 - 9{,}7) = -\frac{19400}{4{,}574}\,(1/T - 1/3000) \quad \mathbf{1/T = 30{,}93 \cdot 10^{-4}\,grad^{-1}}. \tag{i}$$

Für den Verlauf der Dampfdruckkurve vgl. Bild 13.

$$\bar{l}_f \approx 19{,}4 - 13{,}6 \approx \mathbf{5{,}8\,kcal/mol} \quad (\text{exper. Messung: } l_f = 4{,}45\,\text{kcal/mol}). \tag{k}$$

2. Da im Falle der Xylole nur der Siedepunkt Kp ($= T_d$) gegeben ist, muß man als zweiten Fixpunkt zur Extrapolation der Dampfdruckkurve den Fluchtpunkt von Gl. (113) nehmen.

p-Xylol ($Kp_{760} = 138°$ C; $T_d = 138 + 273 = 411°$ K):

Für $\bar{l}_d$ hat man mit Rücksicht auf Gl. (114):

$$\bar{l}_d = 59 \frac{411}{3000 - 411} = \mathbf{9{,}36\,kcal/mol} \tag{l}$$

(l_d beim Siedepunkt Kp_{760} exper. = 8,60 kcal/mol).

Für den Tripelpunktsdruck p_F findet man mit dem gegebenen Schmelzpunkt $F = 13{,}2°$C nach Gl. (103) mit (113) und (114):

$$\log p_F/\text{mm Hg} = 7{,}18 - \frac{9360}{4{,}574}[1/(13{,}2 + 273) - 1/3000] = \mathbf{0{,}71}$$

oder ebenso:

$$\left.\begin{aligned} \log p_F/\text{mm Hg} &= \log 760 - \frac{9360}{4{,}574}[1/13{,}2 + 273) - 1/(138 + 273)] = \mathbf{0{,}71}; \\ p_F &= \mathbf{5{,}1\,mm\,Hg}. \end{aligned}\right\} \tag{m}$$

Nunmehr analog wie bei Anthracen und Phenanthren nach Gl. (117):

$$\bar{l}_s = 13{,}72\,(9{,}7 - 0{,}71)\frac{286{,}2}{3000 - 286{,}2} = \mathbf{13{,}01\,kcal/mol}. \tag{n}$$

Für $1/T$ errechnet sich z.B. für einen Druck von $p = 1/100$ mm; $\log p/\text{mm Hg} = -2$ in roher Abschätzung:

$$-2 - 9{,}7 = -\frac{13010}{4{,}574}(1/T - 1/3000) \quad \mathbf{1/T = 44{,}48 \cdot 10^{-4}\,grad^{-1}}. \tag{o}$$

Für den Verlauf der Dampfdruckkurve vgl. Bild 13.

Die Abschätzung der molaren Schmelzwärme ergibt nach Gl. (105) (bei Abwesenheit eines Umwandlungspunktes):

$$\bar{l}_f \approx \bar{l}_s - \bar{l}_d \approx 13{,}01 - 9{,}36 \approx \mathbf{3{,}65\,kcal/mol} \ (\text{exper. } 4{,}04\,\text{kcal/mol}). \tag{p}$$

Auf Grund von Gl. (118) kann man bei Abwesenheit eines Umwandlungspunktes die molare Schmelzwärme durch eine geschlossene Formel auch unmittelbar aus dem Schmelzpunkt berechnen.

Man findet:

$$\bar{l}_f \approx 34{,}6 \cdot \frac{286{,}2}{3000 - 286{,}2} = \mathbf{3{,}65\,kcal/mol} \ [\text{wie bei (p)}]. \tag{q}$$

Für m-Xylol ($Kp_{760} = 139°$C, $T_d = 139 + 273 = 412°$K) erhält man analog wie bei p-Xylol:

$$\bar{l}_d = 59 \cdot \frac{412}{3000 - 412} = \mathbf{9{,}4\,kcal/mol} \tag{r}$$

(l_d beim Siedepunkt Kp_{760} exper. = 8,93 kcal/mol).

Tripelpunktsdruck p_F:

$$\left.\begin{aligned}&\log \boldsymbol{p_F}/\mathbf{mm\ Hg} = 7{,}18 - \frac{9400}{4{,}574}\,[1/(-53{,}5 + 273) - 1/3000] = \mathbf{0{,}50 - 2}\,;\\ &\boldsymbol{p_F} = \mathbf{0{,}032\ mm\ Hg}\,.\end{aligned}\right\} \tag{s}$$

$$\bar{l}_s = 13{,}72\,[9{,}7 - (0{,}50 - 2)]\,\frac{219{,}5}{3000 - 219{,}5} = \mathbf{12{,}13\ kcal/mol}\,. \tag{t}$$

$1/T$ beim Druck von z.B. 1/100 mm, $\log p/\text{mm Hg} = -2$ in roher Abschätzung:

$$-2 - 9{,}7 = -\frac{12130}{4{,}574}\,(1/T - 1/3000)\,; \quad \boldsymbol{1/T} = \mathbf{47{,}48 \cdot 10^{-4}\ grad^{-1}}. \tag{u}$$

Für den Verlauf der Dampfdruckkurve vgl. Bild 13.

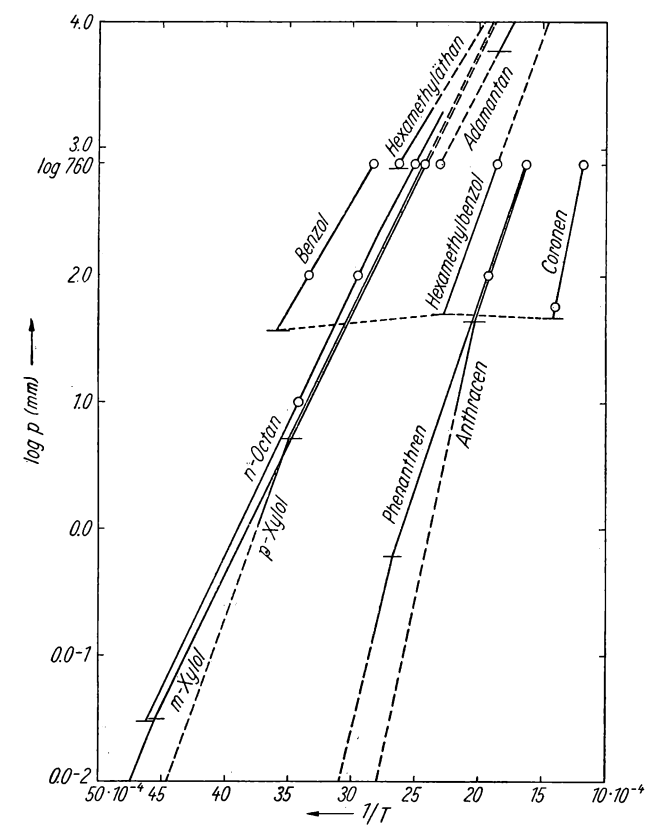


Bild 13. Dampfdruckkurven und Tripelpunkte von Kohlenwasserstoffen

Nach Gl. (118):

$$\left.\begin{aligned}&\bar{l}_f \approx 34{,}6\,\frac{219{,}5}{3000 - 219{,}5} \approx \mathbf{2{,}73\ kcal/mol}\\ &[= (12{,}13 - 9{,}4) \text{ nach Gl. (105) mit (r) und (t)] (exper. 2,74 kcal/mol)}\,.\end{aligned}\right\} \tag{v}$$

Man erkennt (vgl. Bild 13), daß die Dampfdruckkurven über der Flüssigkeitsphase der beiden Isomerenpaare fast zusammenfallen, daß aber der Tripelpunkt, der sich durch einen Knick in der Dampfdruckkurve bemerkbar macht, bei dem Isomeren

mit der höheren Symmetrie bei einem wesentlich höheren Tripelpunktsdruck ($p_F = 44$ mm beim Anthracen gegen 0,6 mm beim Phenanthren und $p_F = 5{,}1$ mm beim p-Xylol gegen 0,032 mm beim m-Xylol) liegt und demnach auch die Schmelzpunkte der höher symmetrischen Isomeren und deren Schmelzwärmen (sofern keine Umwandlungspunkte im festen Zustand vorliegen) höher sind; vgl. auch die Bemerkung am Schluß der Aufgabe 71.

Aufgabe 69

Man schätze den Tripelpunktsdruck p_F (Dampfdruck am Schmelzpunkt) der beiden Isomeren C_8H_{18}, nämlich von fadenförmigem n-Octan, $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_3$, und von weitgehend kugelförmigem Hexamethyläthan, $(CH_3)_3C - C(CH_3)_3$, vergleichsweise durch rechnerische oder graphische Extrapolation ab. Die folgenden Daten sind gegeben:

n-Octan: $Kp_{760} = 125{,}8°$ C, $Kp_{100} = 66{,}0°$ C, $Kp_{10} = 19{,}0°$ C, $F = -56{,}5°$ C.

Hexamethyläthan: $Kp_{765} = 107°$ C, $F = 104°$ C

(Kp = Siedepunkt, F = Schmelzpunkt).

Lösung 69. Am schnellsten findet man den Tripelpunktsdruck von n-Octan, indem man mit den gegebenen Werten die Dampfdruckkurve in den Koordinaten $\log p$ gegen $1/T$ zeichnet und linear gegen den Schmelzpunkt F extrapoliert [nach Gl. (107)]. Man findet (vgl. Bild 13) auf diese Weise für den Tripelpunktsdruck von n-Octan p_F:

$$\log p_F/\text{mm Hg} = 0{,}482 - 2, \quad p_F = 0{,}03 \text{ mm Hg}. \tag{a}$$

Eine rechnerische Ermittelung wird man im allgemeinen nur dann durchführen, wenn man noch Auskunft über die mittlere Verdampfungswärme $\bar{l}_d$ haben will. Nach Gl. (104) hat man:

$$\bar{l}_d = 4{,}574 \cdot \frac{339 \cdot 292}{339 - 292} \log(100/10) = 9{,}64 \text{ kcal/mol} \tag{b}$$

und nach Gl. (103):

$$\log p_F/\text{mm Hg} = \log 10 - \frac{9640}{4{,}574}(1/216{,}5 - 1/292) = 0{,}482 - 2, \text{ wie unter (a)}. \tag{c}$$

Selbstverständlich gibt diese weite Extrapolation im Hinblick auf die starke Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme bei den Paraffinen nur die Größenordnung des Tripelpunktsdrucks, und zwar wegen der Zunahme der Verdampfungswärme mit sinkender Temperatur eine obere Grenze; dies genügt aber für unseren Vergleich.

Für die Abschätzung des Tripelpunktsdrucks von Hexamethyläthan muß man zwecks graphischer Extrapolation, da nur der Siedepunkt Kp_{765} gegeben ist, den Fluchtpunkt zu Hilfe nehmen, und zwar am besten den unter Gl. (120) gegebenen, da, wie man aus der Nähe von Siedepunkt und Schmelzpunkt ohne weiteres ersehen kann, der Tripelpunktsdruck nicht weit unter 760 mm liegt. Man findet (vgl. Bild 13):

$$\log p_F/\text{mm Hg} = 2{,}85, \quad p_F = 708 \text{ mm Hg}. \tag{d}$$

Die rechnerische Ermittelung ergibt mit Gl. (120) nach Gl. (104) und (103):

$$\left.\begin{array}{l} \bar{l}_d = 4{,}574 \cdot \dfrac{3510 \cdot 380}{3510 - 380}(6{,}83 - \log 765) = 7{,}69 \text{ kcal/mol} \\ \text{(in der Nähe des Siedepunktes } Kp = 107°\text{ C);} \end{array}\right\} \tag{e}$$

$$\left.\begin{array}{l} \log p_F/\text{mm Hg} = \log 765 - \dfrac{76900}{4{,}574}(1/377 - 1/380) = 2{,}8837 - 0{,}0352 = 2{,}8485, \\ p_F = 706 \text{ mm Hg}. \end{array}\right\} \tag{f}$$

Ähnlich wie in Aufgabe 68 macht sich auch bei den beiden isomeren Octanen, von denen das eine fast kugelförmig ist, das andere jedoch eine zur Knäuelbildung neigende bewegliche Kette darstellt, der Unterschied in der Symmetrie in einer großen Verschiedenheit im Tripelpunktsdruck und damit im Schmelzpunkt bemerkbar, nur daß infolge der großen Verschiedenheit in der Symmetrie der Unterschied im Tripelpunktsdruck hier ganz enorm ist (706 mm gegen 0,03 mm Hg!).

Bemerkung: Im Gegensatz zu polyaromatischen und anderen sperrigen Stoffen (vgl. Aufgabe 68), die im festen Zustand keinen Umwandlungspunkt aufweisen, ist es bei Paraffinen und anderen Stoffen, bei denen infolge ihrer räumlichen Struktur leichte Rotationsmöglichkeiten um irgendeine Molekelachse gegeben sind und daher mit Umwandlungspunkten und entsprechenden Umwandlungswärmen zu rechnen ist, unstatthaft, ohne irgendeine vorliegende Dampfdruckmessung im festen Zustand, Abschätzungen über den Dampfdruckverlauf im festen Zustand oder über die Sublimationswärme unmittelbar unter dem Schmelzpunkt oder gar über die Schmelzwärme zu machen. Vgl. auch Aufgabe 70 und Bemerkung zu Aufgabe 71.

Aufgabe 70

Man schätze den Tripelpunkt p_F (Dampfdruck am Schmelzpunkt F) von Benzol, C_6H_6, Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$, und von Coronen, $C_{24}H_{12}$, ab, also von Stoffen mit stark verschiedenen Molgewichten, Siedepunkten Kp und Schmelzpunkten F, aber mit gleicher Symmetrie. Folgende Daten sind gegeben:

Benzol: $Kp_{760} = 80{,}2\,°C$; $Kp_{100} = 26{,}4\,°C$; $F = 5{,}5\,°C$,

Hexamethylbenzol: $Kp_{760} = 265\,°C$; $F = 166\,°C$,

Coronen: $Kp_{760} = 575\,°C$; $Kp_{56,5} = 443\,°C$; $F = 435\,°C$.

Lösung 70. Bei Benzol und Coronen, für welche zwei Punkte der Dampfdruckkurve gegeben sind, kann man nach Gl. (107) die Dampfdruckgerade in den Koordinaten: $\log p \longrightarrow 1/T$ linear bis zum Schmelzpunkt ohne großen Fehler graphisch extrapolieren; für Hexamethylbenzol muß man als zweiten Punkt der Dampfdruckkurve noch den Fluchtpunkt gemäß Gl. (113) hinzunehmen und damit graphisch extrapolieren; vgl. Bild 13.

Die rechnerische Ermittelung des Tripelpunktsdrucks für Benzol und für Coronen erfolgt nach Gl. (104) und (103):

Benzol:
$$\bar{l}_d = \frac{4{,}574 \cdot 353{,}1 \cdot 299{,}4}{353{,}1 - 299{,}4} \log (760/100) = \mathbf{7{,}93\ kcal/mol} \tag{a}$$

$$\left.\begin{aligned} \log p_F/\text{mm Hg} &= \log 760 - \frac{7{,}93 \cdot 10^3}{4{,}574} (1/278{,}5 - 1/353{,}1) = 2{,}881 - 1{,}315 \\ &= \mathbf{1{,}566}, \quad \mathbf{p_F = 36{,}8\ mm\ Hg}. \end{aligned}\right\} \tag{b}$$

Coronen: $\bar{l}_d = \frac{4{,}574 \cdot 848 \cdot 716}{848 - 716} \log(760/56{,}5) = \mathbf{23{,}75\ kcal/mol}.$ (c)

$$\left.\begin{aligned} \log p_F/\mathrm{mm\,Hg} &= \log 56{,}5 - \frac{23{,}75 \cdot 10^3}{4{,}574}(1/708 - 1/716) = 1{,}752 - 0{,}082 = \mathbf{1{,}670}, \\ p_F &= \mathbf{46{,}8\ mm\ Hg}. \end{aligned}\right\} \quad (d)$$

Die rechnerische Ermittelung des Tripelpunktsdrucks für Hexamethylbenzol, für welches nur der Siedepunkt Kp_{760} gegeben ist, erfolgt unter Zuhilfenahme des Fluchtpunktes gemäß Gl. (113) mit Gl. (104) und (103), bzw. mit der hieraus abgeleiteten Formel für $\bar{l}_d$, Gl. (114):

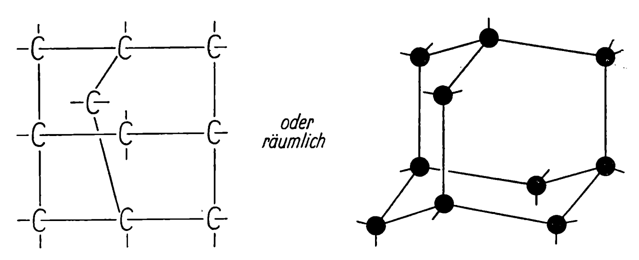
$$\bar{l}_d = \frac{59 \cdot (265 + 273)}{3000 - (265 + 273)} = \mathbf{12{,}9\ kcal/mol} \quad (\text{exper. } 12{,}87 \text{ kcal/mol bei } 263{,}5°\text{ C}), \quad (e)$$

$$\log p_F/\mathrm{mm\,Hg} = \log 760 - \frac{12{,}9 \cdot 10^3}{4{,}574} \cdot (1/439 - 1/538) = \mathbf{1{,}697}, \quad p_F = \mathbf{49{,}8\ mm\,Hg}. \quad (f)$$

Als Resultat dieser Abschätzung erkennt man, daß die drei in ihren Molgewichten, Siede- und Schmelzpunkten völlig verschiedenen Substanzen, Benzol, Hexamethylbenzol und Coronen, die aber praktisch die gleichen Symmetrieelemente, nämlich die Symmetrie hexagonaler Scheiben, besitzen, größenordnungsmäßig den gleichen Tripelpunktsdruck besitzen, während man in Aufgabe 68 und 69 für eine ganze Anzahl von Isomeren, die jedoch verschiedenartige Symmetrie in ihrer Molekülstruktur aufweisen, größenordnungsmäßig verschiedene Tripelpunktsdrucke fand. Vgl. auch Bemerkung zu Aufgabe 71.

Aufgabe 71

Im Hinblick auf die Ergebnisse der Aufgaben 68, 69 und 70 über den Zusammenhang zwischen Symmetrie der Molekelstruktur und Tripelpunktsdruck soll der Tripelpunktsdruck des Kohlenwasserstoffs mit der vollkommensten Ausbildung der Kugelsymmetrie in der Molekelstruktur, nämlich von Adamantan (Diamantan), $C_{10}H_{16}$, dessen Kohlenstoffgerüst einen praktisch kugelförmigen Ausschnitt aus dem Diamantgitter darstellt, abgeschätzt werden.



Struktur von Adamantan

Gegeben ist nach Literaturangaben der Schmelzpunkt (in zugeschmolzener Kapillare) $F = 268°$C (aus Erdöl: $F = 268°$C; synthetisch: $F = 267{,}5$ bis $269°$C). Im Hinblick auf die ähnliche, aber bewegliche Struktur (Wannen- und Sesselform) von Bicyclononan, C_9H_{16}, mit dem Siedepunkt $Kp_{760} = 169°$C und der ebenfalls ähnlichen, aber starreren Struktur von Camphan, $C_{10}H_{18}$, und Camphen, $C_{10}H_{16}$, mit den Siedepunkten $Kp_{760} = 161°$C, bzw. $160°$C und mit Rücksicht auf den Siedepunkt von

d-Limonen, $C_{10}H_{16}$, mit der offenen Struktur eines zweifach substituierten Sechserrings, $Kp_{760} = 177{,}6\,°C$, kann man mit guter Näherung für den Dampfdruck 760 mm des flüssigen (metastabilen) Adamantan, dessen Kugelstruktur völlig starr ist, die Siedetemperatur von Camphen, also $Kp_{760} = 160\,°C$ nehmen.

Lösung 71. Unter Zuhilfenahme des Fluchtpunktes für die Dampfdruckkurve der Paraffine in der Umgebung von 760 mm nach Gl. (120) kann man die Dampfdruckgerade in den Koordinaten $\log p$ und $1/T$ zwischen dem angegebenen (metastabilen) Wert bei 760 mm und dem Fluchtpunkt ziehen und den Dampfdruck für den angegebenen Schmelzpunkt nach Gl. (107) graphisch intrapolieren (vgl. Bild 13).

Die rechnerische Ermittelung ergibt unter Berücksichtigung von Gl. (120) nach Gl. (124) und (103):

$$\bar{l}_d = \frac{63{,}4 \cdot (160 + 273)}{3510 - (160 + 273)} = \mathbf{8{,}93\,kcal/mol}. \qquad \text{(a)}$$

$$\left.\begin{aligned} \log p_F/\text{mm Hg} &= \log 760 - \frac{8{,}93 \cdot 10^3}{4{,}574}(1/541 - 1/433) = 2{,}881 + 0{,}900 = \mathbf{3{,}781}, \\ p_F &= \mathbf{6040\,mm\,Hg\ oder\ rd.\ 8\,Atm}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(b)}$$

Man kann somit abschätzen, daß der Tripelpunktsdruck p_F, also der Dampfdruck am Schmelzpunkt, bei dem höchst kugelsymmetrischen Adamantan in der Gegend von 8 Atm liegt und somit den höchsten Wert aller organisch-chemischen Verbindungen besitzt. Bei Atmosphärendruck wird demnach nur eine Sublimation von festem Adamantan zu beobachten sein.

Bemerkung: Die Lösung der Aufgaben 68 bis 71 gibt einen eindrucksvollen Hinweis auf die starke Beeinflussung des Tripelpunktsdrucks durch die Symmetrie der Molekülstruktur, was entsprechende Konsequenzen für den Schmelzpunkt und die Schmelzwärme nach sich zieht. Stoffe mit hoher Symmetrie lassen sich gut und lückenlos zu festen Gebilden zusammenfügen, die einem großen innern Druck standhalten können, bis das Gebilde unter Verflüssigung bei Erreichung des Tripelpunktsdrucks und entsprechend hohem Schmelzpunkt zusammenbricht. Sperrige Gebilde sind umgekehrt schwer zum Erstarren zu bringen, haben niedrigen Tripelpunktsdruck und tiefen Schmelzpunkt.

*Aufgabe 72

Es soll die untere Explosionsgrenze in Luft von Atmosphärendruck (in mm Hg und in Vol.-%) und die Explosionstemperatur (Flammpunkt) a) für Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$ (Siedepunkt rd. 140° C), b) für ein Transformatorenöl (Molgewicht rd. 300; Zusammensetzung: 13,3 Gew.-% H, Rest C, Siedepunkt rd. 350° C) abgeschätzt werden, wenn man berücksichtigt, daß bei kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen erfahrungsgemäß der Partialdruck für die Entflammung in Luft durch Fremdzündung etwa die Hälfte des für die stöchiometrische Verbrennung zu CO_2 und H_2O nötigen Partialdrucks beträgt. Für den Zusammenhang zwischen Partialdruck und Temperatur benutze man die Beziehung Gl. (112). Luft enthält 20,9% O_2.

Lösung 72. a) Für Xylol lautet die Verbrennungsgleichung:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + 10{,}5\,O_2 = 8\,CO_2 + 5\,H_2O,$$

also auf

$$1\,\text{Vol. Xylol kommen } 10{,}5\,\text{Vol. } O_2 \text{ oder } \frac{10{,}5 \cdot 100}{20{,}9} = 50{,}2\,\text{Vol. Luft}.$$

Demnach beträgt der stöchiometrische Partialdruck von Xylol

$$760\,\frac{1}{1 + 50{,}2} = 14{,}8\,\text{mm Hg} \quad \text{entsprechend} \quad \frac{1}{1 + 50{,}2} \cdot 100 = 1{,}95\,\text{Vol.-\% Xylol}. \qquad \text{(a)}$$

Die untere Explosionsgrenze kann man daher zu ungefähr 1,95/2 = **0,98 Vol.-% Xylol** oder **7,4 mm Hg** abschätzen.

Nach Gl. (112):

$$\log p/\text{mm Hg} = -5{,}4 \cdot T_{760}/T + 8{,}3 \qquad \text{(b)}$$

findet man für die Explosionstemperatur T, wenn man den Siedepunkt von Xylol 140° C oder $T_{760} = 413°$ K und $p = 7{,}4$ mm Hg, $\log p/\text{mm Hg} = 0{,}87$ einsetzt:

$$0{,}87 = -5{,}4 \cdot 413/T + 8{,}3 \quad \text{oder} \quad \boldsymbol{T = 300°\,\text{K bzw. } 27°\,\text{C}}.$$

Demnach liegt die untere Explosionsgrenze von Xylol in der Nähe von 0,98 Vol.-% Xylol in Luft und der Flammpunkt in der Nähe von 27° C. Tatsächlich: Explosionsgrenze bei 1 Vol.-%, Flammpunkt 24° C.

b) Zusammensetzung des Transformatorenöls: 13,3 Gew.-% H, 86,7 Gew.-% C.

$$\text{Molverhältnis C:H} = \frac{86{,}7}{12{,}01} : \frac{13{,}3}{1{,}008} = 7{,}22 : 13{,}2\,.$$

Diese Zahlen würden einem Molgewicht von 100 entsprechen; da das Molgewicht rd. 300 ist, sind die Zahlen mit 3 zu multiplizieren. Also empirische Formel des Öls $C_{21,66}\,H_{39,6}$.

Somit lautet die Verbrennungsgleichung:

$$1\,\text{mol Öl} + 31{,}56\,O_2 = 21{,}66\,CO_2 + 19{,}8\,H_2O,$$

also auf 1 mol Öl 31,56 mol O_2 oder

$$\text{auf 1 Vol. Öldampf}\ \frac{31{,}56 \cdot 100}{20{,}9} = 151\ \text{Vol. Luft}.$$

Somit stöchiometrisch $\frac{1}{1 + 151} \cdot 100 = 0{,}66$ Vol.-% Öldampf in der Luft oder ein Partialdruck von $\frac{0{,}66 \cdot 760}{100} = 5{,}0$ mm Hg.

Für die untere Explosionsgrenze und den Flammpunkt ist daher rd. die Hälfte, also **0,33 Vol.-% Öl** oder **2,5 mm Hg** nötig.

Nach (b) erhält man für den Flammpunkt mit einem Siedepunkt von 350° C oder 623° K und $p = 2{,}5$ mm, $\log p/\text{mm Hg} = 0{,}398$:

$$0{,}398 = -5{,}4 \cdot 623/T + 8{,}3; \quad \boldsymbol{T = 426°\text{K bzw. } 153°\text{C}}.$$

Bemerkung: Die leichte Explosionsmöglichkeit der im Benzin vorkommenden Kohlenwasserstoffe im Gemisch mit Luft durch Flammen, Funken (Reibungselektrizität!), lokale Erhitzungen (elektrische Heizplatten, Feilspäne, Bohrspäne) wird erfahrungsgemäß – nicht nur von Laien – unterschätzt. Schwere Betriebsunfälle sind die häufigen Folgen. Man darf daher Behälter, die Benzin, Dieselöl und allgemein Erdöl enthalten haben, auch nach scheinbar sorgfältiger Entleerung nicht mit Schweißbrenner, Bohrer und Feilen bearbeiten. Arbeiter, die Treibstoffbehälter (Tanks, Tankwagen) zu reparieren oder umzubauen haben, müssen daher einen Fachmann zu Rate ziehen. Soweit nicht überhaupt polizeiliche Vorschriften entgegenstehen, müssen solche Behälter sachgemäß unter CO_2-Druck gesetzt oder unter Umständen durch Eingießen von Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 explosionssicher gemacht werden. Natürlich darf das Innere solcher Behälter nur mit Sauerstoffmaske betreten werden. Die schweren Unfälle mit Waschbenzin im Haushalt sind meist darauf zurückzuführen, daß a) noch nicht genügend bekannt ist, daß man praktisch in allen Fällen statt Waschbenzin den explosionssicheren Tetrachlorkohlenstoff verwenden kann, b) daß man mit Benzin im Freien arbeiten muß; es genügt nicht, am offenen Fenster zu arbeiten, da die schweren Benzindämpfe nach unten sinken und sich entlang dem Boden ausbreiten, ohne daß sie sich merklich durch Geruch verraten. Öffnet nun irgend jemand die Tür, so werden die mit Luft vermischten Dämpfe aufgewirbelt bis zur Höhe des elektrischen oder Gasherdes, und die Explosion wird ausgelöst.

IX

Thermochemie: Reaktionswärme; spezifische Wärme; Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme

U = Innere Energie eines Systems,
ΔU = Änderung der inneren Energie = $U_2 - U_1$ (positiv bei Zunahme),
$+Q$ = die einem System zugeführte Wärme; Wärmebedarf,
$+A$ = die einem System zugeführte oder für ein System geleistete Arbeit,
$\Delta U = A + Q$ 1. Hauptsatz der Wärmelehre. (125)

Die Zunahme der inneren Energie eines Systems setzt sich zusammen aus der am System geleisteten Arbeit und aus der zugeführten Wärme. Sie ist unabhängig von der Reihenfolge oder von den Stufen der Einzelprozesse (unabhängig vom Weg), und nur abhängig vom Anfangs- und Endzustand. U ist eine Zustandsgröße. Also:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \cdots + \Delta U_n \tag{126}$$
(*Heß*scher Satz der konstanten Wärmesumme).

Wenn also der Anfangszustand des Stoffsystems mit dem Endzustand übereinstimmt (Kreisprozeß), ist

$\Delta U = 0,$ (127)
H = Enthalpie oder Wärmeinhalt $\equiv U + pV,$ (128)
ΔH = Enthalpieänderung = $H_2 - H_1$; H ist eine Zustandsgröße wie U.

Auf ein Mol bezogene Größen werden, wenn zur Unterscheidung notwendig, mit kleinen Buchstaben bezeichnet.

C_v = Wärmekapazität eines Systems bei konstantem Volumen, d.h. die Wärmemenge, die erforderlich ist, um ein System bei konstantem Volumen um ein Grad zu erwärmen,
c_v = spezifische Wärme eines Mols (Molwärme) bei konstantem Volumen.

Wärmeaufnahme bei konstantem Volumen ($A = 0$):

$$Q_v = \Delta U = C_v \Delta T = n c_v \Delta T \tag{129}$$

(n = Molmenge des Systems);
in Differentialform:

$$Q_v = \Delta U = U_{T_2} - U_{T_1} = n \int_{T_1}^{T_2} c_v \, d\,T, \quad C_v = n c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v. \tag{130}$$

C_p = Wärmekapazität eines Systems bei konstantem Druck,
c_p = spezifische Wärme eines Mols (Molwärme) bei konstantem Druck.

Wärmeaufnahme bei konstantem Druck ($A = -p \Delta V$):

$$Q_p = \Delta U - A = \Delta U + p \Delta V = \Delta H = C_p \Delta T = n c_p \Delta T; \tag{131}$$

in Differentialform:

$$Q_p = \Delta H = H_{T_2} - H_{T_1} = n \int_{T_1}^{T_2} c_p \, dT, \quad C_p = n c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \tag{132}$$

Arbeitsleistung $A = -p\Delta V$ (Volumenarbeit); bei konstantem Druck:

$$A = -p(V_2 - V_1); \tag{133}$$

in Differentialform:

$$dA = -p\,dV, \quad A = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV. \tag{134}$$

Arbeitsleistung eines idealen Gases bei reversibler und isothermer Ausdehnung [$pV = nRT$; vgl. Gl. (2)]:

$$\left.\begin{aligned} A &= -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\,dV = -nRT \ln(V_2/V_1) \\ &= -nRT\ln(p_1/p_2) = -4{,}574\, n\, T \log(p_1/p_2)\ [\text{cal}] \\ &\qquad [R = 1{,}9865\ \text{cal/(grad mol)};\ \text{vgl. Gl. (4)}]. \end{aligned}\right\} \tag{135}$$

Für ein ideales Gas gilt:

$$c_p = c_v + R. \tag{136}$$

Wenn bei einem Prozeß $\Delta U = 0$, also $A = -Q$ ist, so nennt man den Prozeß isotherm, weil stets die gleiche Temperatur herrscht.

Wenn $Q = 0$, also $A = \Delta U$ ist, so nennt man den Prozeß adiabatisch, weil keine Wärme durch das abgeschlossene System dringt. Für eine adiabatische Ausdehnung oder Kompression eines idealen Gases gilt die adiabatische Gasgleichung: $pV^{\varkappa} = \text{const}$ oder $TV^{\varkappa-1} = \text{const}$ mit

$$\left.\begin{aligned} \varkappa = c_p/c_v.\quad &\text{Theoretischer Wert für einatomige Gase } \varkappa = 1{,}667 \\ &\text{zweiatomige Gase } \varkappa = 1{,}4. \end{aligned}\right\} \tag{137}$$

Der bei einer chemischen Reaktion oder Umwandlung auftretende Wärmeeffekt heißt Reaktions- oder Umwandlungswärme. Entsprechend der Definitionen am Beginn des Kapitels wird die Reaktionswärme positiv bezeichnet bei Wärmeabsorption des Systems (endotherme Reaktionen), negativ bei Wärmeabgabe des Systems (exotherme Reaktionen). Man unterscheidet

die Reaktionswärme bei konstantem Volumen oder Reaktionsenergie pro molaren Formelumsatz $Q_v = \Delta U$ und
die Reaktionswärme bei konstantem Druck oder Reaktionsenthalpie pro molaren Formelumsatz $Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$, die meistens verwendet wird; (138)

also: $A + B + \Delta H = AB$ oder $A + B = AB - \Delta H$[1]).

In der Praxis wird heute noch vorwiegend bei einer chemischen Reaktion (nicht aber bei einer Umwandlung, wie sie das Schmelzen, Sublimieren und Verdampfen darstellt) die Wärmeabgabe eines Systems (bei exothermen Reaktionen) positiv und

[1]) Dimension von ΔH und ΔU (pro molaren Formelumsatz!) meist [cal mol^{-1}] oder [Joule mol^{-1}]; Dimension von ΔV meist [lit mol^{-1}] oder [cm^3 mol^{-1}]; vgl. S. XIV. Bezeichnung bei *W. Schottky* und bei *H. Ulich:* $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$.

die Wärmeabsorption (bei endothermen Reaktionen) negativ bezeichnet und Wärmetönung pro molaren Formelumsatz genannt, also:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Wärmetönung bei konstantem Volumen:} & W_v = -Q_v = -\Delta U, \\ \text{Wärmetönung bei konstantem Druck:} & W_p = -Q_p = -\Delta H \\ \quad\text{(meist gebräuchliche Angabe)} & = -\Delta U - p\Delta V = W_v - p\Delta V. \end{array}\right\} \quad (139)^{1)}$$

Unter gewöhnlichen Druckbedingungen ist das Zusatzglied $p\Delta V$ nur bei Änderungen in den gasförmigen Komponenten einer Reaktionsgleichung für die Enthalpieänderung zu berücksichtigen. Man hat:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\,\Delta V = \Delta U + \Delta \sum \nu_{i(gas)} R\,T \quad (140)$$

bzw.

$$W_p = -\Delta H = -\Delta U - p\,\Delta V = W_v - \Delta \sum \nu_{i(gas)} R\,T, \quad (141)$$

mit $n_i = \nu_i \lambda$ bzw. $dn_i = \nu_i d\lambda$; siehe S. XIV und S. 112, wobei R die Gaskonstante $= 1{,}9865$ cal/(grad mol) bedeutet und $\Delta \sum \nu_{i(gas)}$ die Differenz der stöchiometrischen Molzahlen der gasförmigen Endprodukte und der gasförmigen Ausgangsprodukte einer Reaktionsgleichung darstellt; λ ist die molare Reaktionslaufzahl [mol]; siehe S. XIV.

Unter der Bildungswärme oder Bildungsenthalpie ΔH^B versteht man die Reaktionswärme bei 1 Atm und angegebener Temperatur (meist 18°C oder 25°C) für die Bildung von 1 Mol eines Stoffes aus den freien Element-Molekeln der normalen Zustandsform bei Raumtemperatur. (142)[2]

Unter der atomaren Bildungswärme oder Bildungsenthalpie versteht man die Bildungswärme von 1 Mol eines Stoffes aus den freien Atomen. (143)

Unter der Gitterenergie Φ versteht man den Energiebetrag für den Aufbau des Kristallgitters (in der Ruhelage) aus den freien Bausteinen des Kristalls, also bei Ionenkristallen aus den freien Ionen (am absoluten Nullpunkt der Temperatur). (144)

Aus dem Gesetz von *Heß*, Gl. (126), folgt:

a) Die Bildungsenthalpie einer Verbindung ist gleich der Differenz der Verbrennungsenthalpien ΔH^V der sie bildenden Elementmolekeln (Bildungsenthalpien der Verbrennungsprodukte) und der Verbrennungsenthalpie der betreffenden Verbindung selbst. (145)

b) Die Reaktionsenthalpie ist gleich der Differenz der Bildungsenthalpien der Endprodukte (rechte Seite der Reaktionsgleichung) und der Bildungsenthalpien der Ausgangsprodukte (linke Seite der Reaktionsgleichung), unter Berücksichtigung der Koeffizienten (stöchiometrischen Molzahlen ν_i) der Reaktionsgleichung. (146)

Heizwert. Unter dem oberen Heizwert H_o versteht man die Verbrennungsenthalpie von Brennstoffen zu CO_2 und flüssigem H_2O, bei festen und flüssigen Stoffen zumeist in kcal/kg, bei gasförmigen Stoffen in kcal/Nm³ gemessen. (147)

Unter dem unteren Heizwert H_u versteht man die Verbrennungsenthalpie von Brennstoffen zu CO_2 und dampfförmigem H_2O. (148)

---

[1]) Die Definitionen und Beziehungen unter Gl. (139) sind an und für sich überflüssig und nach der Festsetzung, daß die dem System zugeführte Energie positiv bezeichnet wird, inkonsequent. Sie stellen ein Zugeständnis an die Gepflogenheiten der Praxis dar.

[2]) Man muß sich bei Reaktionen mit elementaren Stoffen stets in den Tabellenwerken vergewissern, welche Stoffe, bzw. welche allotrope Modifikationen derselben, als Ausgangs- oder Bezugsstoffe (mit der Bildungsenthalpie $\Delta H^B = 0$) verwendet sind. Insbesondere muß man bei organischen Stoffen darauf achten, ob für Kohlenstoff Diamant oder Graphit (sogenannter β-Graphit) als Bezugssubstanz gilt.

Der Heizwert wird üblicherweise positiv bei Wärmeabgabe des Systems bezeichnet; es wird also die Wärmetönung, Gl. (139), angegeben.

Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme oder Umwandlungswärme

bei konstantem Volumen:

$$\frac{\partial Q_v}{\partial T} = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_v = C_{v\,(\text{Ende})} - C_{v\,(\text{Anfang})} \left(= -\frac{\partial W_v}{\partial T}\right); \tag{149}$$

bei konstantem Druck:

$$\frac{\partial Q_p}{\partial T} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = C_{p\,(\text{Ende})} - C_{p\,(\text{Anfang})} \left(= -\frac{\partial W_p}{\partial T}\right), \tag{150}$$

wobei $C_{(\text{Anfang})}$ die Wärmekapazität des Systems auf der linken Seite und $C_{(\text{Ende})}$ die Wärmekapazität auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung bedeutet [*Kirchhoff*scher Satz; vgl. auch Gl. (195)].

*Aufgabe 73

Die Bildungsenthalpie [aus C(Graph.) und H_2] von Acethylen C_2H_2 ist $\Delta H_1^B = +53{,}9$ kcal/mol, die Bildungsenthalpie von Benzoldampf C_6H_6 ist $\Delta H_2^B = +19{,}1$ kcal/mol. Welche Reaktionsenthalpie ΔH tritt bei der katalytischen Polymerisation von Acethylen zu Benzoldampf auf?

Lösung 73. Die Reaktionsgleichung lautet [vgl. Gl. (138)]:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6 - \Delta H_x. \tag{a}$$

Bildungsgleichung für $3\,C_2H_2$:

$$6\,C + 3\,H_2 = 3\,C_2H_2 - 3\,\Delta H_1^B. \tag{b}$$

Bildungsgleichung für C_6H_6:

$$6\,C + 3\,H_2 = C_6H_6 - \Delta H_2^B. \tag{c}$$

Man kann die Reaktionsgleichungen (einschl. der Reaktionswärmen) nach dem *Heß*schen Wärmesatz, Gl. (126), wie algebraische Gleichungen behandeln. Addition von (b) (nach Vertauschung der linken und rechten Seite) zu (c) ergibt zum Beispiel:

$$3\,C_2H_2 - 3\,\Delta H_1^B + 6\,C + 3\,H_2 = 6\,C + 3\,H_2 + C_6H_6 - \Delta H_2^B, \quad [(b) + (c)],$$

oder (nach Kürzen):

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6 - \Delta H_2^B + 3\,\Delta H_1^B. \tag{d}$$

Vergleicht man (d) mit (a), so sieht man, daß $\Delta H_2^B - 3\Delta H_1^B = \Delta H_x$ ist; vgl. auch (146); also:

$$\boldsymbol{\Delta H_x} = \Delta H_2^B - 3\,\Delta H_1^B = +19{,}1 - 3 \cdot 53{,}9 = \mathbf{-142{,}6\ kcal\ mol^{-1}}. \tag{e}$$

Die Reaktionsenthalpie ist negativ. Die Reaktion ist also mit einer Wärmeabgabe nach außen verbunden und demnach stark exotherm (Wärmetönung $W_p = -\Delta H_x = +142{,}6$ kcal mol^{-1}).

Bemerkung: Man kann natürlich den Ansatz (e) unmittelbar aus (146) entnehmen. Es ist aber oft zweckmäßig, bei derartigen thermochemischen Rechnungen schematisch durch Addition oder Subtraktion nach der Art von algebraischen Gleichungen vorzugehen, insbesondere

wenn man in der Ausführung solcher Rechnungen noch keine Übung hat. Man kann z.B. auch (c) von (b) subtrahieren und hat:

$$0 = 3\,C_2H_2 - C_6H_6 - 3\,\Delta H_1^B + \Delta H_2^B \quad \text{oder} \quad 3\,C_2H_2 - C_6H_6 = -(\Delta H_2^B - 3\,\Delta H_1^B)\,. \tag{f}$$

Vergleich mit (a) nach Umformung

$$3\,C_2H_2 - C_6H_6 = -\Delta H_x$$

ergibt:

$$\Delta H_x = \Delta H_2^B - 3\,\Delta H_1^B \tag{g}$$

wie oben (e).

*Aufgabe 74

Es soll die Reaktionsenthalpie im festen Zustand, ΔH_x, bei der Umsetzung von Natriumnitrat mit Kaliumchlorid zu Kaliumnitrat (Konversionssalpeter) und Natriumchlorid berechnet werden.

Für die Bildungsenthalpien bei 18° C entnimmt man aus Tabellenwerken[1]:

$$\Delta H^B_{NaNO_3} = -111{,}72\ \text{kcal/mol}, \quad \Delta H^B_{KNO_3} = -118{,}09\ \text{kcal/mol},$$
$$\Delta H^B_{KCl} = -104{,}36\ \text{kcal/mol}, \quad \Delta H^B_{NaCl} = -98{,}33\ \text{kcal/mol}.$$

Lösung 74. Die Reaktionsgleichung lautet:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl - \Delta H_x.$$

Nach (146) ist die Reaktionsenthalpie gleich der Summe der Bildungsenthalpien der Endprodukte abzüglich der Summe der Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe, also

$$\boldsymbol{\Delta H_x} = (-118{,}09 - 98{,}33) - (-111{,}72 - 104{,}36) = \mathbf{-0{,}34\ kcal\ mol^{-1}}.$$

*Aufgabe 75

Es soll die Reaktionsenthalpie ΔH bei der Reduktion von Tricalciumorthophosphat mit Kohlenstoff (Graphit) zusammen mit Quarzsand zu rotem Phosphor, Calciumsilikat und gasförmigem Kohlenoxyd bei 18° C ermittelt werden.

Für die Bildungsenthalpien bei 18° C entnimmt man aus Tabellenwerken:

$\Delta H^B_{Ca_3(PO_4)_2} = -983$ kcal/mol,

$\Delta H_{SiO_2} = -203{,}3$ kcal/mol (für Quarz),

$\Delta H^B_{C\,(Graphit)} = -0{,}45$ kcal/mol (für Umwandlungsenthalpie Graphit aus Diamant),

$\Delta H^B_{CaSiO_3} = -376{,}6$ kcal/mol,

$\Delta H^B_{CO} = -26{,}84$ kcal/mol [aus C (Diamant)],

$\Delta H^B_{P\,(rot)} = -4{,}22$ kcal/mol (Umwandlungswärme von weißen in roten Phosphor im festen Zustand).

Lösung 75. Die Reaktionsgleichung lautet:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C_{(Graphit)} = 3\,CaSiO_3 + 5\,CO + 2\,P_{(rot)} - \Delta H_x.$$

[1] *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen; International Critical Tables; *J. d'Ans-E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker; *F. D. Rossini*, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties; *K. K. Kelley*, High Temperature Heat Content, Heat Capacity and Entropy Data; Chemical Engineers Handbook; *E. Justi*, Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase.

Die Reaktionsenthalpie als Differenz der Bildungsenthalpien der rechten und der linken Seite der Gleichung [nach (146)] wird:

$$\Delta \boldsymbol{H}_x = (-3\cdot 376{,}6 - 5\cdot 26{,}84 - 2\cdot 4{,}22) - (-983 - 3\cdot 203{,}3 - 5\cdot 0{,}45)$$
$$= \mathbf{+322{,}7\,kcal\,mol^{-1}};$$

es handelt sich also um eine stark endotherme Reaktion.

*Aufgabe 76

Es ist die Reaktionsenthalpie ΔH_x der katalytischen Ammoniakverbrennung zu NO und Wasserdampf bei Zimmertemperatur zu bestimmen. Für die Bildungsenthalpien entnimmt man aus Tabellenwerken (für 18°C) (vgl. S. 96):

$$\Delta H^B_{NH_3} = -11{,}00\,\text{kcal/mol},$$
$$\Delta H^B_{O_2} = 0{,}0\,\text{kcal/mol (als Bezugsstoff)},$$
$$\Delta H^B_{NO} = +21{,}6\,\text{kcal/mol},$$
$$\Delta H^B_{H_2O\,(g)} = -57{,}84\,\text{kcal/mol [(g) bedeutet gasförmig], für 18° C (!).}$$

Lösung 76. Die Reaktionsgleichung lautet:

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 = 4\,NO + 6H_2O - \Delta H_x.$$

Die Reaktionsenthalpie als Differenz der Bildungsenthalpien der rechten und der linken Seite der Gleichung [nach (146)] wird:

$$\Delta \boldsymbol{H}_x = (+4\cdot 21{,}6 - 6\cdot 57{,}84) - (-4\cdot 11{,}00) = \mathbf{-216{,}6\,kcal\,mol^{-1}}.$$

*Aufgabe 77

Man ermittle die Bildungsenthalpie von Äthylalkohol, C_2H_5OH, ΔH^B_{Alk} aus dessen Verbrennungsenthalpie ΔH^V_{Alk} (bei 25°C zu H_2O_{fl}) und $CO_{2(g)}$ und aus den Bildungsenthalpien von H_2O, $\Delta H^B_{H_2O}$, und von CO_2, $\Delta H^B_{CO_2}$. Aus Tabellenwerken (vgl. S. 96) entnimmt man:

$$\Delta H^V_{Alk} = -326{,}48\,\text{kcal/mol},$$
$$\Delta H^B_{H_2O\,(fl)} = -68{,}313\,\text{kcal/mol (= Verbrennungswärme von } H_2 \text{ zu } H_2O_{fl} \text{ bei 25° C).}$$
$$\Delta H^B_{CO_2} = -94{,}052\,\text{kcal/mol (= Verbrennungswärme von Graphit zu } CO_{2\,(g)} \text{ bei 25° C).}$$

Lösung 77. Die Reaktionsgleichung der Verbrennung lautet:

$$CH_3CH_2OH + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 3\,H_2O - \Delta H^V_{Alk}. \tag{a}$$

Nach (145) hat man für die gesuchte Bildungsenthalpie ΔH^B_{Alk} die Gleichung:

$$\Delta H^B_{Alk} = \left(2\,\Delta H^B_{CO_2} + 3\,\Delta H^B_{H_2O}\right) - \Delta H^V_{Alk}. \tag{b}$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte gewinnt man für die Bildungsenthalpie von Äthylalkohol aus Graphit, H_2 und O_2:

$$\Delta \boldsymbol{H}^B_{Alk} = -2\cdot 94{,}052 - 3\cdot 68{,}313 - (-326{,}48) = \mathbf{-66{,}56\,kcal/mol}. \tag{c}$$

*Aufgabe 78

Wie groß ist die Lösungsenthalpie bei 18°C von 1 mol $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in 200 mol H_2O, wenn die Lösungsenthalpie von 1 mol wasserfreiem $CaCl_2$ in 200 mol H_2O bei

18°C, $\Delta H^{Lö}_{CaCl_2} = -18{,}0$ kcal/mol und die Hydratationsenthalpie von wasserfreiem $CaCl_2$ zu $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ bei 18°C, $\Delta H^{Hy}_{CaCl_2} = -22{,}63$ kcal/mol beträgt.

Lösung 78. Die Reaktion der Hydratation

$$CaCl_2 + \nu\, H_2O = CaCl_2 (\text{gelöst in } \nu \text{ mol } H_2O) - \Delta H^{Lö}_{CaCl_2}, \qquad (a)$$

kann man stufenweise ausführen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I.} & CaCl_2 + 6\,H_2O = CaCl_2 \cdot 6\,H_2O - \Delta H^{Hy}_{CaCl_2}, \\ \text{II.} & CaCl_2 \cdot 6\,H_2O + (\nu - 6)\,H_2O = CaCl_2 (\text{gelöst in } \nu \text{ mol } H_2O) - \Delta H^{Lö}_{CaCl_2 \cdot 6\,H_2O} \end{array}\right\} \qquad (b)$$

Addition von I. und II. ergibt nach Zusammenfassung:

$$CaCl_2 + \nu\, H_2O = CaCl_2 (\text{gelöst in } \nu \text{ mol } H_2O) - \Delta H^{Hy}_{CaCl_2} - \Delta H^{Lö}_{CaCl_2 \cdot 6\,H_2O}. \qquad (c)$$

Vergleich von (a) und (c) ergibt für die Enthalpie:

$$\Delta H^{Lö}_{CaCl_2} = \Delta H^{Hy}_{CaCl_2} + \Delta H^{Lö}_{CaCl_2 \cdot 6\,H_2O}. \qquad (d)$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhält man

$$-18{,}0 = -22{,}63 + \Delta H^{Lö}_{CaCl_2 \cdot 6\,H_2O} \quad \text{oder} \quad \boldsymbol{\Delta H^{Lö}_{CaCl_2 \cdot 6\,H_2O} = +\,4{,}63\ \textbf{kcal/mol}}.$$

Während die Hydratation von wasserfreiem $CaCl_2$ zu $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und die Auflösung von wasserfreiem $CaCl_2$ in viel Wasser exotherm verläuft, ist die Auflösung von $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in viel Wasser endotherm, also mit Abkühlung verbunden und demnach zur Herstellung von Kältemischungen sehr geeignet.

*Aufgabe 79

Man verschaffe sich eine Übersicht über die Verhältnisse bei der (z. T. mit Spaltung verbundenen) Hydrierung von cyclischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Ermittelung der Hydrierungsenthalpien a) bei der stufenweisen Hydrierung von dampfförmigem Benzol zu Cyclohexadien-1,3, Cyclohexen, Cyclohexan, n-Hexan, Propan; b) von Butadien zu cis-Buten-2, n-Butan, Äthan; und c) von Acethylen zu Äthylen bzw. Äthan. Wie groß ist die Hydrierungswärme W_p [Wärmetönung; vgl. Gl. (139)] pro Nm^3 angelagertem Wasserstoff bei der Hydrierung d) von Benzol zu Cyclohexan; e) von cis-Buten-2 zu Butan; f) bei der spaltenden Hydrierung von Butan zu Äthan?

Gegeben sind die folgenden Bildungsenthalpien und Verdampfungsenthalpien bei 25°C:

Substanz	Zustand	Bildungsenthalpie ΔH^B in kcal/mol	Verdampfungsenthalpie l_d in kcal/mol
Benzol, C_6H_6	fl.	+ 11,1	+ 8,0
Cyclohexadien-1,3, C_6H_8	fl.	+ 16,7	+ 8,0
Cyclohexen, C_6H_{10}	fl.	− 9,7	+ 8,0
Cyclohexan, C_6H_{12}	fl.	− 37,75	+ 7,85
n-Hexan, C_6H_{14}	fl.	− 50,5	+ 7,4
Propan, C_3H_8	g (gasf.)	− 24,75	
Butadien, C_4H_6	g	+ 27,3	
cis-Buten-2, C_4H_8	g	− 1,44	
n-Butan, C_4H_{10}	g	− 29,76	
Äthan, C_2H_6	g	− 20,19	
Acethylen, C_2H_2	g	+ 53,9	
Äthylen, C_2H_4	g	+ 12,56	

Lösung 79. Die Bildungsenthalpien der Stoffe im Dampfzustand erhält man für die ersten 5 Stoffe, die bei 25°C flüssig sind, für die also in den Tabellenwerken im allgemeinen die Bildungsenthalpien für den flüssigen Zustand angegeben sind, indem man die Verdampfungsenthalpien addiert. Dann gewinnt man die geforderten Hydrierungsenthalpien ohne weiteres durch Bildung der Differenzen der Bildungsenthalpien nach (146). Demnach hat man

a) als Hydrierungsenthalpie für:	ΔH
Benzol → Cyclohexadien-1,3: (16,7 + 8,0) — (11,1 + 8,0)	= + **5,6 kcal/mol**
Cyclohexadien → Cyclohexen: (— 9,7 + 8,0) — (16,7 + 8,0)	= — **26,4 kcal/mol**
Cyclohexen → Cyclohexan: (— 37,75 + 7,85) — (—9,7 + 8,0)	= — **28,2 kcal/mol**
als spaltende Hydrierungsenthalpie für:	
Cyclohexan → n-Hexan: (—50,5 + 7,4) — (—37,75 + 7,85)	= — **13,2 kcal/mol**
n-Hexan → 2 Propan: (—2 · 24,75) — (—50,5 + 7,4)	= — **6,4 kcal/mol**
b) als (aliphatische) Hydrierungsenthalpie für:	
Butadien → cis-Buten: (—1,44) — (+27,3)	= — **28,74 kcal/mol**
cis-Buten → n-Butan: (—29,76) — (—1,44)	= — **28,32 kcal/mol**
als spaltende Hydrierungsenthalpie für:	
n-Butan → 2 Äthan: (— 2 · 20,19) — (—29,76)	= — **10,62 kcal/mol**
c) als Hydrierungsenthalpie für:	
Acetylen → Äthylen: (+12,56) — (+53,9)	= — **41,34 kcal/mol**
Äthylen → Äthan: (—20,19) — (+12,56)	= — **32,75 kcal/mol**

d) Die Hydrierungsenthalpie von Benzol ($+3H_2$) zu Cyclohexan ist

$$(-37{,}75 + 7{,}85) - (+11{,}1 + 8{,}0) = \mathbf{-49{,}0\,kcal/mol.}$$

Demnach werden pro Mol aufgenommenen Wasserstoffs 49/3 = 16,33 kcal Wärme entwickelt. Da 1 mol H_2 unter Normalbedingungen nach Gl. (4) ein Volumen von 22,4 lit einnimmt, hat man für die pro Nm^3 aufgenommenen Hydrierwasserstoffs entwickelte Hydrierungswärme $W^{Hyd}_{p\,(Benzol)}$

$$W^{Hyd}_{p\,(Benzol)} = \frac{16{,}33 \cdot 1000}{22{,}4} = \mathbf{729\,kcal/Nm^3\,H_2}.$$

e) Für die Hydrierungswärme pro Nm^3 H_2 bei der Aufhydrierung von aliphatischen Doppelbindungen (cis-Buten → Butan) findet man ebenso:

$$W^{Hyd}_{p\,(Buten)} = \frac{28{,}32 \cdot 1000}{22{,}4} = \mathbf{1265\,kcal/Nm^3\,H_2},$$

f) und für die spaltende Hydrierung von Butan zu Äthan:

$$W^{Sp.Hyd}_{p\,(Butan)} = \frac{10{,}62 \cdot 1000}{22{,}4} = \mathbf{474\,kcal/Nm^3\,H_2}.$$

Die Berechnung der Hydrierungsenthalpien zeigt, daß bei der Aufhydrierung einer Doppelbindung etwa 28 kcal/mol an Wärme frei werden, bei der Aufhydrierung des energiereichen Acetylen zu Äthylen jedoch über 40 kcal/mol. Wenn aber gleichzeitig mit der Hydrierung eine Spaltung der Molekel oder des Ringes unter Trennung einer C—C-Bindung einhergeht, so werden infolge dieses zusätzlichen Energieaufwands nur rd. 10 kcal/mol an Wärme frei. Eine besondere Stellung nimmt die erste Hydrierung eines aromatischen Kerns ein. Er ist so stabil, daß die Anlagerung vom ersten H_2 mit Energiezufuhr verbunden, also eine endotherme Reaktion ist; erst die weitere Hydrierung ist so stark exotherm, daß die Gesamthydrierung von Benzol zu Cyclohexan exo-

therm ist. Ähnliche Verhältnisse trifft man bei der Hydrierung von Naphthalin an. Es wird daher nicht ohne weiteres möglich sein, von Benzol unmittelbar durch Hydrierung zum Cyclohexadien zu gelangen. Die Reaktion wird vielmehr sogleich zu höheren Hydrierungsprodukten führen. Man erhält den Enthalpieunterschied von 3 einfachen Doppelbindungen gegenüber der dreifach konjugierten „Benzoldoppelbindung" durch die Reaktion $C_6H_6 + 2C_6H_{12} + \Delta H = 3C_6H_{10}$. Diese Reaktionsgleichung ergibt sich durch Kombination der Reaktion unter d) mit dem Dreifachen der dritten Reaktion unter a):

$$C_6H_6 + 3\,H_2 - 49{,}0\,\text{kcal mol}^{-1} = C_6H_{12}$$

$$3\,C_6H_{12} + 3 \times 28{,}2\,\text{kcal mol}^{-1} = 3\,C_6H_{10} + 3\,H_2$$

$$\text{Summe: } C_6H_6 + 2\,C_6H_{12} + 35{,}6\,\text{kcal mol}^{-1} = 3\,C_6H_{10}$$

$\Delta H = +35{,}6$ kcal/mol^{-1} ist ein Maß für die Stabilität der Benzolbindung und wird auch als Mesomerie- oder Resonanzenergie von Benzol bezeichnet.

*Aufgabe 80

Es sollen aus den bekannten Bildungsenthalpien [für die Bildung aus den Elementmolekeln; vgl. (142)] die atomaren Bildungsenthalpien [für die Bildung aus den Atomen; vgl. (143)] bei Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen berechnet werden. Aus den Tabellenwerken (vgl. S. 96) sind die folgenden Daten zu entnehmen:

Bildungsenthalpie ΔH^B für:

Methan	−17,87 kcal/mol	H (atomar) aus $^1/_2 H_2$	+ 51 kcal/mol
Äthan	−20,19 kcal/mol	C (atomar) aus $C_{fest} \approx$	+170,89 kcal/mol
Äthylen	+12,56 kcal/mol	(= Sublimationsenthalpie des Kohlenstoffs) [1].	
Acetylen	+53,9 kcal/mol		

Man verteile die gewonnenen Bildungsenthalpien auf die C—H-, C—C-, C=C- und C≡C-Bindung unter der Voraussetzung ihrer Konstanz bei den verschiedenen Molekülen und ermittle auf diese Weise die mittleren Bindungsenergien. Infolge der Ungenauigkeit der Sublimationswärme des Kohlenstoffs ist der Unterschied zwischen Bildungsenthalpie (konstanter Druck) und Bildungsenergie (konstantes Volumen) zu vernachlässigen.

Lösung 80. Für Methan hat man:

$$C_{fest} + 2\,H_2 = CH_4 + 17{,}87\,\text{kcal mol}^{-1}, \qquad (a)$$

$$C_{fest} = C_{gas} - 170{,}89\,\text{kcal mol}^{-1}, \qquad (b)$$

$$2\,H_2 = 4\,H - 4 \cdot 51\,\text{kcal mol}^{-1}. \qquad (c)$$

Zieht man (b) und (c) von (a) ab, so erhält man

$$0 = CH_4 - C_{gas} - 4\,H + 17{,}87 + 170{,}89 + 4 \cdot 51 \qquad (d)$$

oder

$$C_{gas} + 4\,H = CH_4 + 17{,}87 + 170{,}89 + 4 \cdot 51\,. \qquad (e)$$

Man hat also zu den gewöhnlichen Bildungsenthalpien noch die Bildungsenthalpien der Atome aus den Elementmolekülen in entsprechender Anzahl dazuzufügen; (e) ergibt für die atomare Bildungsenthalpie von Methan:

$$C_{gas} + 4\,H = CH_4 + 393; \quad \boldsymbol{\Delta H = -393\,\text{kcal mol}^{-1}}, \qquad (f)$$

für Äthan:

$$2\,C_{gas} + 6\,H = C_2H_6 + 20{,}19 + 2 \cdot 170{,}89 + 6 \cdot 51; \quad \boldsymbol{\Delta H = -668\,\text{kcal mol}^{-1}}, \qquad (g)$$

[1]) Über die Neubestimmung der Sublimationsenthalpie des Kohlenstoffs l_s) zu 170,89 ± 0,5 kcal/mol auf Grund von Gl. (101), S. 76 und Gl. (50), S. 26 vgl. *G. Porter*, Endeavour **16**, 224 (1957).

für Äthylen:

$$2\,C_{gas} + 4\,H = C_2H_4 - 12{,}56 + 2 \cdot 170{,}89 + 4 \cdot 51; \quad \boldsymbol{\Delta H = -533\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}}, \qquad \text{(h)}$$

für Acetylen:

$$2\,C_{gas} + 2\,H = C_2H_2 - 53{,}9 + 2 \cdot 170{,}89 + 2 \cdot 51; \quad \boldsymbol{\Delta H = -390\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}}. \qquad \text{(i)}$$

Aus der atomaren Bildungsenergie von Methan (f) folgt für die Bindungsenergie der C—H-Bindung: $-393/4 = \mathbf{-98_{25}\,kcal\,mol^{-1}}$. (k)

Zieht man von der atomaren Bildungsenergie des Äthans (g) 6 mal die Bindungsenergie C—H (k) ab, so erhält man für die Bindungsenergie der C—C-Bindung:

$$-668 - (-6 \cdot 98_{25}) = \mathbf{-78_5\,kcal\,mol^{-1}}. \qquad \text{(l)}$$

Analog erhält man für die Bindungsenergie der C=C-Bindung aus (h) und (k):

$$-533 - (-4 \cdot 98_{25}) = \mathbf{-140\,kcal\,mol^{-1}} \qquad \text{(m)}$$

und für die Bindungsenergie der C≡C-Bindung aus (i) und (k):

$$-390 - (-2 \cdot 98_{25}) = \mathbf{-193_5\,kcal\,mol^{-1}}. \qquad \text{(n)}$$

*Aufgabe 81

Die Neutralisationsenthalpie ΔH^N von NaOH mit a) HCl, b) HF, c) HCN wurde unter gleichen Bedingungen (18°C und 0,5 molare Lösungen) bestimmt und hat folgende Werte: a) $\Delta H^N = -13{,}75$ kcal mol^{-1}, b) $\Delta H^N = -16{,}27$ kcal mol^{-1}, c) $\Delta H^N = -2{,}85$ kcal mol^{-1}. NaOH und HCl sind praktisch vollkommen in Na^+- und OH^--Ionen, bzw. in H^+- und Cl^--Ionen dissoziiert, während HF und HCN unter diesen Bedingungen praktisch undissoziiert sind; alle bei der Neutralisation gebildeten Salze werden unter diesen Bedingungen als völlig dissoziiert angesehen. Es ist die Dissoziationsenthalpie von HF und von HCN in Lösung zu berechnen.

Lösung 81. Die bei der Neutralisation auftretende Reaktionswärme setzt sich zusammen aus der Reaktionswärme der Reaktion $H^+ + OH^- = H_2O$ und der Dissoziationswärme der undissoziierten Verbindungen. Bei der Neutralisation von NaOH mit HCl, die praktisch völlig dissoziiert sind, läuft ausschließlich die Reaktion $H^+ + OH^- = H_2O - \Delta H^N$ mit $\Delta H^N = -13{,}75$ kcal mol^{-1}, der eigentlichen Neutralisationsenthalpie, ab. Der Unterschied gegen diesen Wert bei der Neutralisation von HF und HCN stellt also die Dissoziationsenthalpie dar. Man hat demnach:

$$HF + Na^+ + OH^- = Na^+ + F^- + H_2O + 16{,}27\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}} \qquad \text{(a)}$$

$$H^+ + OH^- = H_2O \qquad + 13{,}75\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}} \qquad \text{(b)}$$

$$HF - H^+ = F^- + 16{,}27 - (+13{,}75) \;\; \text{[Subtraktion (a) – (b)]} \qquad \text{(c)}$$

oder $HF = H^+ + F^- + 2{,}52$; $\boldsymbol{\Delta H^D = -2{,}52\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}}$ (in wässeriger Lösung); (d)

entsprechend:

$$HCN = H^+ + CN^- + 2{,}85 - (+13{,}75); \quad \boldsymbol{\Delta H^D = -+10{,}9\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}}. \qquad \text{(e)}$$

Die Dissoziation von HF in wässeriger Lösung mit der Dissoziationsenthalpie $\Delta H^D = -2{,}52$ kcal mol^{-1} findet also unter Erwärmung statt (exotherme Reaktion), während die Dissoziation von HCN in wässeriger Lösung mit der Dissoziationsenthalpie $\Delta H^D = +10{,}9$ kcal mol^{-1} unter Wärmeabsorption (endotherme Reaktion) erfolgt.

Bemerkung: Die Neutralisationsenthalpie völlig dissoziierter Säuren und Basen in verdünnter wässeriger Lösung läßt sich durch die empirische Formel: $\Delta H^N = -14{,}70 + 0{,}05\vartheta\,\text{kcal mol}^{-1}$ wiedergeben (ϑ = Temp. in °C). Eine genauere Rechnung müßte in der obigen Aufgabe die Hydrolyse berücksichtigen.

°Aufgabe 82

Es sollen die Hydratationswärmen der Na^+-Ionen, Cl^--Ionen und der F^--Ionen bestimmt werden, wenn die Lösungswärmen (Lösungsenthalpien) von $(NaCl)_{fest}$, $(NaF)_{fest}$, deren Gitterenergien und außerdem die Lösungsenthalpie von gasförmigem HCl gegeben sind. Die für die Ausrechnung notwendige Bildungsenergie von gasförmigem HCl aus H^+_{gas} und Cl^-_{gas} ist aus den bekannten Bildungsenthalpien von H, Cl und HCl und aus der Ionisierungsenergie von H [$H = H^+ + e^-$ (Elektron)] und der Elektronenaffinität von Cl [$Cl + e^-$(Elektron) $= Cl^-$] zu berechnen. Außerdem wird die Hydratationswärme von H^+ als gegeben vorausgesetzt. Auf den geringen Unterschied zwischen Enthalpie ΔH und Energie ΔU braucht bei der Unsicherheit der einzelnen Werte, insbesondere der Hydratationswärme des H^+ nicht Rücksicht genommen zu werden, da er in die Fehlergrenze fällt; vgl. auch Bemerkung zu Aufgabe 82. Die Zahlenwerte der gegebenen Größen sind:

Lösungsenthalpie von HCl_{gas}: $\Delta H^{Lö}_{HCl} = -17{,}56\,\text{kcal mol}^{-1}$,
Lösungsenthalpie von $NaCl_{fest}$: $\Delta H^{Lö}_{NaCl} = +0{,}96\,\text{kcal mol}^{-1}$,
Lösungsenthalpie von NaF_{fest}: $\Delta H^{Lö}_{NaF} = +0{,}46\,\text{kcal mol}^{-1}$;

Gitterenergie von $NaCl_{fest}$: $\Phi = -180\,\text{kcal mol}^{-1}$,
Gitterenergie von NaF_{fest}: $\Phi = -213\,\text{kcal mol}^{-1}$.

Unter Gitterenergie versteht man die Bildungsenergie von 1 mol Salzkristall aus den freien Ionen; vgl. (144).

Bildungsenthalpie von HCl_{gas} (aus $^1/_2\,H_2 + {}^1/_2\,Cl_2$): $\Delta H^B_{HCl} = -\ 21{,}9\,\text{kcal mol}^{-1}$,
Bildungsenthalpie von H_{gas} (aus $^1/_2\,H_2$): $\Delta H^B_H = +\ 51{,}9\,\text{kcal mol}^{-1}$,
Bildungsenthalpie von Cl_{gas} (aus $^1/_2\,Cl_2$): $\Delta H^B_{Cl} = +\ 28{,}9\,\text{kcal mol}^{-1}$,
Ionisierungsenergie von H (zu H^+): $\Delta U^I_H = +312\,\text{kcal mol}^{-1}$,
Elektronenaffinität von Cl (zu Cl^-): $\Delta U^{Af}_{Cl} = -\ 86{,}5\,\text{kcal mol}^{-1}$,
Hydratationswärme von H^+: $\Delta H^{Hy}_{H^+} \approx -270\,\text{kcal mol}^{-1}$.

Lösung 82. Man hat

$$Na^+_{gas} + Cl^-_{gas} = NaCl_{fest} - \text{Gitterenergie}\,\Phi,$$

$$NaCl_{fest} = Na^+_{aq} + Cl^-_{aq} - \text{Lösungswärme (Lösungsenthalpie)}\ \Delta H^{Lö}_{NaCl},$$

$$Na^+_{aq} + Cl^-_{aq} = Na^+_{gas} + Cl^-_{gas} + \text{Hydratationswärme}\ \Delta H^{Hy}_{NaCl}$$

und damit im Kreisprozeß zurück zum Ausgangspunkt. Somit ist nach Gl. (127):

$$0 = -\text{Gitterenergie}\ \Phi - \text{Lösungswärme}\ \Delta H^{Lö}_{NaCl} + \text{Hydratationswärme}\ \Delta H^{Hy}_{NaCl} \quad \text{(a)}$$

oder:

$$\text{Hydratationswärme}\ \Delta H^{Hy}_{NaCl} = \text{Gitterenergie}\ \Phi + \text{Lösungswärme}\ \Delta H^{Lö}_{NaCl}. \quad \text{(b)}$$

Die so gewonnene Hydratationswärme eines Salzes (Gasionen!) stellt die Summe der entsprechenden Ionenhydratationswärmen dar.

Man erhält für die Hydratationswärme von NaCl (Gasionen!) nach (b):

$$\Delta \boldsymbol{H}^{Hy}_{NaCl} = -180 + 0{,}96 = \mathbf{-179\ kcal\ mol^{-1}} \quad \text{(c)}$$

und für NaF (Gasionen!):

$$\Delta \boldsymbol{H}^{Hy}_{\mathrm{NaF}} = -213 + 0{,}46 = \mathbf{-212{,}5\ kcal\ mol^{-1}}. \qquad \text{(d)}$$

Für HCl_{gas} tritt in einem Kreisprozeß, analog zu dem oben angeführten, an Stelle der Gitterenergie die Bildungsenergie von gasförmigen HCl aus $H^+ + Cl^-$. Man hat somit an Stelle von (b):

Hydratationswärme $\Delta H^{Hy}_{\mathrm{HCl}}$ = Bildungsenergie von HCl_{gas} aus den freien Ionen + Lösungswärme von HCl_{gas}, $\Delta H^{Lö}_{\mathrm{HCl}}$. (e)

Die Bildungsenergie von $(HCl)_{gas}$ aus den freien Ionen gewinnt man mit den gemachten Angaben aus der Zusammenstellung folgender Gleichungen:

$$H^+_{gas} + Cl^-_{gas} = HCl_{gas} - \text{Bildungsenergie aus den freien Ionen } \Delta H^{B(Ion)}_{\mathrm{HCl}} \qquad \text{(f)}$$

$${}^1/_2 H_2 + {}^1/_2 Cl_2 = HCl_{gas} - \Delta H^B_{\mathrm{HCl}} \qquad \text{(g)}$$

$${}^1/_2 H_2 = H_{gas} - \Delta H^B_{\mathrm{H}} \qquad \text{(h)}$$

$${}^1/_2 Cl_2 = Cl_{gas} - \Delta H^B_{\mathrm{Cl}} \qquad \text{(i)}$$

$$H_{gas} = H^+_{gas} + e^- - \Delta U^I_{\mathrm{H}} \qquad \text{(k)}$$

$$Cl_{gas} + e^- = Cl^-_{gas} - \Delta U^{Af}_{\mathrm{Cl}} \qquad \text{(l)}$$

Bildet man die Summe: (g) — (h) — (i) — (k) — (l), so hat man nach Kürzen:

$$0 = HCl_{gas} - H^+_{gas} - Cl^-_{gas} - \Delta H^B_{\mathrm{HCl}} + \Delta H^B_{\mathrm{H}} + \Delta H^B_{\mathrm{Cl}} + \Delta U^I_{\mathrm{H}} + \Delta U^{Af}_{\mathrm{Cl}}. \qquad \text{(m)}$$

Der Vergleich mit (f) zeigt, daß die Energiesumme auf der rechten Seite von (m) gleich ist der nach (f) gesuchten Bildungsenergie von HCl_{gas} aus den freien Ionen; also unter Einsetzen der gegebenen Zahlenwerte:

Bildungsenergie (aus den freien Ionen)

$$\Delta \boldsymbol{H}^{B(Ion)}_{\mathrm{HCl}} = -21{,}9 - 51{,}9 - 28{,}9 - 312 - (-86{,}5) = \mathbf{-328{,}2\ kcal\ mol^{-1}}. \qquad \text{(n)}$$

Einsetzen in (e) ergibt für die Hydratationswärme von HCl (Gasionen):

$$\Delta \boldsymbol{H}^{Hy}_{\mathrm{HCl}} = -328{,}2 - 17{,}56 = \mathbf{-346\ kcal\ mol^{-1}}. \qquad \text{(o)}$$

Zieht man hiervon die bekannte Hydratationswärme von H^+ ab, so erhält man für die Hydratationswärme von Cl^-:

$$\Delta \boldsymbol{H}^{Hy}_{\mathrm{Cl^-}} - = -346 - (-270) = \mathbf{-76\ kcal\ mol^{-1}}; \qquad \text{(p)}$$

damit kann man nun durch Subtraktion dieses Wertes von (c) die Hydratationswärme von Na^+ erhalten:

$$\Delta \boldsymbol{H}^{Hy}_{\mathrm{Na^+}} + = -179 - (-76) = \mathbf{-103\ kcal\ mol^{-1}} \qquad \text{(q)}$$

und damit durch Subtraktion dieses Wertes von (d) die Hydratationswärme von F^-:

$$\Delta \boldsymbol{H}^{Hy}_{\mathrm{F^-}} = -212{,}5 - (-103) = \mathbf{-109{,}5\ kcal\ mol^{-1}}. \qquad \text{(r)}$$

Bemerkung: Die größte Unsicherheit liegt bei dem Wert für die Hydratation des gasförmigen H^+ zum H^+_{aq} (= H_3O^+), der früher mit rd. 250 kcal mol^{-1} angesetzt wurde. Selbstverständlich wird man zur genaueren Bestimmung der Ionenhydratationswärmen mehrere Salzkombinationen heranziehen und die Ergebnisse mitteln, da z.B. bei der obigen Berechnung der Hydratationswärme von F^- durch die Subtraktionen in (o), (p), (q) und (r) die einzelnen Fehler sich summieren.

Bei genauerer Rechnung muß man die Rechnung beim absoluten Nullpunkt durchführen, d.h. man muß die für 18° C geltenden Bildungswärmen, usw. mit Hilfe der *Kirchhoff*schen Gleichung (150) auf 0° K umrechnen, da die Gitterenergie, die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität für 0° K gelten und kein Temperaturglied enthalten.

°Aufgabe 83

Es soll die Gitterenergie [vgl. (144)] von AgJ bestimmt werden. Gegeben sind:

Bildungsenthalpie von AgJ [aus Ag_{fest} und $^1/_2\,J_{2(fest)}$], $\Delta H^B_{AgJ} = -15$ kcal mol^{-1},
Sublimationswärme von Ag, $l_{s(Ag)} = +\,63$ kcal mol^{-1},
Bildungsenthalpie von J_{gas} (aus $^1/_2\,J_{2(fest)}$), $\Delta H^B_J = +\,25$ kcal mol^{-1},
Ionisierungsenergie von Ag, $\Delta U^I_{Ag} = +\,174$ kcal mol^{-1},
Elektronenaffinität von J (zu J^-), $\Delta U^{Af}_J = -\,74$ kcal mol^{-1}.

Lösung 74. Man kann sich folgenden Kreisprozeß vorstellen:

$$Ag^+_{gas} + J^-_{gas} = AgJ_{fest} - \text{Gitterenergie } \Phi\,,$$
$$AgJ_{fest} = Ag_{fest} + {}^1/_2\,J_{2\,fest} + \text{Bildungsenthalpie } \Delta H^B_{AgJ}\,,$$
$$Ag_{fest} = Ag_{gas} - \text{Sublimationswärme } l_{s\,(Ag)}\,,$$
$$^1/_2\,J_{2(fest)} = J_{gas} - \text{Bildungsenthalpie } \Delta H^B_J\,,$$
$$J_{gas} + e^- = J^-_{gas} - \text{Elektronenaffinität } \Delta U^{Af}_J\,,$$
$$Ag_{gas} = Ag^+_{gas} + e^- - \text{Ionisierungsenergie } \Delta U^I_{Ag}\,.$$

Hiermit ist der Ausgangszustand wieder erreicht, und man hat als Energiebilanz nach Gl. (127):

$$0 = -\text{ Gitterenergie } \Phi_{AgJ} + \text{Bildungsenthalpie } \Delta H^B_{AgJ} - \text{Sublimationswärme } l_{s\,(Ag)}$$
$$- \text{ Bildungsenthalpie } \Delta H^B_J - \text{Elektronenaffinität } \Delta U^{Af}_J - \text{Ionisierungsenergie } \Delta U^I_{Ag}\,.$$

Oder nach Einsetzen der gegebenen Zahlenwerte:

$$\text{Gitterenergie } \Phi_{AgJ} = (-15) - 63 - 25 - (-74) - 174 = \mathbf{-203\ kcal\ mol^{-1}}.$$

Bemerkung: Wegen genauerer Ausführung der Berechnung vgl. die Bemerkung zu Aufgabe 82. Der wahrscheinlichste Wert für die Gitterenergie von AgJ ist -199 kcal mol^{-1}. Mit dem gleichen Kreisprozeß kann man bei exakt berechenbarer Gitterenergie (z.B. bei den Alkalihalogeniden) die Elektronenaffinität der Halogenatome ermitteln.

*Aufgabe 84

In der kalorimetrischen Bombe wurden die Verbrennungswärmen bei konstantem Volumen zu $CO_{2(gas)}$, H_2O_{fl} bzw. $N_{2(gas)}$ bei 25°C, $Q_v = \Delta U^V$ von folgenden Verbindungen bestimmt:

1. Für Propan (gas), C_3H_8, $\Delta U^V = -528\,810$ cal mol^{-1},
2. für Äthylalkohol (fl.), C_2H_5OH $\Delta U^V = -325\,890$ cal mol^{-1},
3. für Essigsäure (fl.), CH_3COOH $\Delta U^V = -208\,600$ cal mol^{-1},
4. für Oxalsäure (fest), $(COOH)_2$ $\Delta U^V = -\ 60\,990$ cal mol^{-1},
5. für Harnstoff (fest), $CO(NH_2)_2$ $\Delta U^V = -151\,900$ cal mol^{-1},
6. für Harnsäure (fest), $C_5H_4O_3N_4$ $\Delta U^V = -460\,880$ cal mol^{-1}.

Es sollen hieraus die Verbrennungswärmen bei konstantem Druck, Q_p, also die Verbrennungsenthalpien ΔH^V bei 25°C, bestimmt werden.

Lösung 84. Die Umrechnung erfolgt nach Gl. (140) mit $T = 273 + 25 = 298°$K. Die Differenz der stöchiometrischen Molzahlen der gasförmigen End- und Ausgangsprodukte $\Delta \nu_{gas}$ muß in jedem Fall durch Aufstellung der Reaktionsgleichung ermittelt werden. Man hat[1])

für 1. $(C_5H_8) + 5\,(O_2) = 3\,(CO_2) + 4\,H_2O;\ \Delta\sum\nu_{i\,(gas)} = 3 - 6 = -3$,
also mit Gl. (140): $\boldsymbol{\Delta H^V} = -528810 - 3 \cdot 1.987 \cdot 298 = \mathbf{-530590\ cal\ mol^{-1}}$;

für 2. $C_2H_5OH + 3\,(O_2) = 2\,(CO_2) + 3\,H_2O;\ \Delta\sum\nu_{i\,(gas)} = 2 - 3 = -1$,
also: $\boldsymbol{\Delta H^V} = -325890 - 1 \cdot 1{,}987 \cdot 298 = \mathbf{-326480\ cal\ mol^{-1}}$;

für 3. $CH_3COOH + 2\,(O_2) = 2\,(CO_2) + 2\,H_2O;\ \Delta\sum\nu_{i\,(gas)} = 2 - 2 = 0$,
also: $\boldsymbol{\Delta H^V} = \Delta U^V = \mathbf{-208600\ cal\ mol^{-1}}$;

für 4. $[(COOH)_2] + {}^1/_2\,(O_2) = 2\,(CO_2) + H_2O;\ \Delta\sum\nu_{i\,(gas)} = 2 - {}^1/_2 = +1{}^1/_2$,
also: $\boldsymbol{\Delta H^V} = -60990 + 1{,}5 \cdot 1{,}987 \cdot 298 = \mathbf{-60100\ cal\ mol^{-1}}$;

für 5. $[CO(NH_2)_2] + 1{}^1/_2\,(O_2) = (CO_2) + (N_2) + 2\,H_2O$;
$\Delta\sum\nu_{i\,(gas)} = 2 - 1{}^1/_2 = +{}^1/_2$,
also: $\boldsymbol{\Delta H^V} = -151900 + 0{,}5 \cdot 1{,}987 \cdot 298 = \mathbf{-151600\ cal\ mol^{-1}}$;

für 6. $[C_5H_4O_3N_4] + 4{}^1/_2\,(O_2) = 5\,(CO_2) + 2\,(N_2) + 2\,H_2O$;
$\Delta\sum\nu_{i\,(gas)} = 7 - 4{}^1/_2 = +2{}^1/_2$,
also: $\boldsymbol{\Delta H^V} = -460880 + 2{,}5 \cdot 1{,}987 \cdot 298 = \mathbf{-459400\ cal\ mol^{-1}}$.

*Aufgabe 85

Die Verbrennungsenthalpie von Benzoesäure, $C_6H_5COOH_{fest}$[1]), bei 25°C ist $\Delta H^V = -772200$ cal mol^{-1}. Es soll die Bildungswärme bei konstantem Druck (Bildungsenthalpie) ΔH^B und die Bildungswärme bei konstantem Volumen (Bildungsenergie) ΔU^B berechnet werden.

Bildungsenthalpie von $CO_{2\,gas}$, $\Delta H^B_{CO_2} = -94052$ cal/mol,
Bildungsenthalpie von H_2O_{fl}, $\Delta H^B_{H_2O\,(fl)} = -68313$ cal/mol.

Lösung 85. Die Verbrennungsgleichung lautet:

$$[C_6H_5COOH] + 7{}^1/_2\,(O_2) = 7\,(CO_2) + 3\,H_2O\,.$$

Somit hat man für die Bildungsenthalpie von Benzoesäure nach Gl. (145):

$$\boldsymbol{\Delta H^B_{Benz}} = -7 \cdot 94052 - 3 \cdot 68313 - (-772200) = \mathbf{-91100\ cal/mol.} \qquad (a)$$

Für die Ermittlung der Bildungswärme bei konstantem Volumen (Bildungsenergie) ΔU^B_{Benz} stellt man die Bildungsgleichung auf:

$$7\,[C] + 3\,(H_2) + (O_2) = [C_6H_5COOH]\,,\quad \Delta\sum\nu_{i\,(gas)} = 0 - 4 = -4\,. \qquad (b)$$

Nach Gl. (140) hat man:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta\sum\nu_{i\,(gas)}\,R\,T,\quad T = 273 + 25 = 298\,°K\,, \qquad (c)$$

also mit (a), (b) und (c):

$$\boldsymbol{\Delta U^B_{Benz}} = -91100 - (-4 \cdot 1{,}987 \cdot 298) = -91100 + 4 \cdot 592 = \mathbf{-88730\ cal/mol.}$$

[1]) Üblicherweise bezeichnet man mit () gasförmige Stoffe, mit [ ] feste Stoffe, während die Formelzeichen flüssiger Stoffe ohne besondere Signierung verwendet werden.

*Aufgabe 86

Aus der Verbrennungsenthalpie von Graphit zu CO_2 und von H_2 zu H_2O_{fl} bei 25°C soll die Verbrennungsenthalpie bei 18°C und bei 40°C berechnet werden. Gegeben sind:

Verbrennungsenthalpie von $C_{Graphit}$ = Bildungsenthalpie von CO_2 bei 25°C $\Delta H^B_{CO_2} = -94\,052$ cal/mol,

Molwärme von (CO_2), $\bar{c}_p = 9{,}17$ cal/(grad mol),

Molwärme von (O_2), $\bar{c}_p = 7{,}05$ cal/(grad mol),

Molwärme von Graphit, $\bar{c}_p = 2{,}28$ cal/(grad mol),

Verbrennungsenthalpie von H_2 = Bildungsenthalpie von H_2O_{fl} bei 25°C, $\Delta H^B_{H_2O} = -68\,313$ cal/mol,

Molwärme von H_2O_{fl}, $\bar{c}_p = 18{,}02$ cal/(grad mol),

Molwärme von (H_2), $\bar{c}_p = 6{,}92$ cal/(grad mol).

Alle Molwärmen sind mittlere Molwärmen für den Bereich zwischen 0 und 100°C.

Lösung 86. Die Temperaturabhängigkeit der Verbrennungsenthalpie wird nach dem *Kirchhoff*schen Satz Gl. (150) berechnet. Man hat für die Verbrennung von Graphit als Temperaturkoeffizient der molaren Verbrennungsenthalpie

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = c_{p\,(CO_2)} - c_{p\,(Graphit)} - c_{p\,(O_2)} \tag{a}$$

entsprechend der Reaktionsgleichung: $[C] + (O_2) = (CO_2)$.

Also: $$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = 9{,}17 - 2{,}28 - 7{,}05 = -0{,}16 \text{ cal/(grad mol)}, \tag{b}$$

und daher[1])

$$\boldsymbol{\Delta H_{40}} = \Delta H_{25} + (40-25)(-0{,}16) = -94052 - 15\cdot 0{,}16 = \mathbf{-94054{,}4\ cal\ mol^{-1}}, \tag{c}$$

bzw. $\boldsymbol{\Delta H_{18}} = -94052 + (18-25)(-0{,}16) = -94052 + 7\cdot 0{,}16 = \mathbf{-94050{,}9\ cal\ mol^{-1}}$.

Für die Verbrennung von H_2 gilt die Gleichung:

$$(H_2) + {}^1/_2\,(O_2) = H_2O_{fl}, \tag{d}$$

also nach dem *Kirchhoff*schen Satz Gl. (150) für den Temperaturkoeffizient der Verbrennungsenthalpie:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = c_{p\,(H_2O,\,fl)} - c_{p\,(H_2)} - {}^1/_2\,c_{p\,(O_2)} = 18{,}02 - 6{,}92 - 0{,}5\cdot 7{,}05 = 7{,}57 \text{ cal/(grad mol)} \tag{e}$$

$$\left.\begin{aligned} &\text{und daher} \quad \boldsymbol{\Delta H_{40}} = -68313 + (40-25)\,7{,}57 = \mathbf{-68200\ cal\ mol^{-1}},\\ &\text{bzw.} \quad \boldsymbol{\Delta H_{18}} = -68313 + (18-25)\,7{,}57 = \mathbf{-68366\ cal\ mol^{-1}}.\end{aligned}\right\} \tag{f}$$

---

[1]) Da für die Molwärme Mittelwerte für den Bereich von 0—100°C angegeben wurden, kann man den Temperaturkoeffizienten für den in Frage stehenden kleinen Bereich als konstant betrachten und die Änderung der Verbrennungsenthalpie durch Multiplikation des Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ mit der Temperaturdifferenz (gegenüber 25°C) gewinnen. Über große Temperaturbereiche muß man die *Kirchhoff*sche Gleichung mit den Molwärmen als Funktion der Temperatur integrieren; vgl. Aufgabe 88.

Man erkennt, daß die Temperaturabhängigkeit der Bildungswärme von CO_2 so gering ist, daß man sie praktisch vernachlässigen kann, während die Temperaturabhängigkeit der Bildungswärme von H_2O_{fl} ziemlich beträchtlich ist.

Bemerkung: Die Umrechnung der Reaktionswärme bei 18°C auf 25°C ist öfters nötig für Gleichgewichtsbetrachtungen, da die meisten Bildungsenthalpien für anorganische Stoffe für 18°C angegeben sind, während die Normalentropien für 25°C berechnet wurden. Aus der obigen Rechnung ersieht man aber, daß diese kleine Differenz in den Bildungsenthalpien für nicht allzu genaue Rechnungen zu vernachlässigen ist.

*Aufgabe 87

Die Hydrierungsenthalpie für die Hydrierung von Äthylen zu Äthan wurde bei der Temperatur 83°C zu $\Delta H_{83}^{Hy} = -33020 \text{ cal mol}^{-1}$ experimentell ermittelt. Wie groß ist die Hydrierungsenthalpie bei 25°C? Die mittlere Molwärme in cal/mol grad zwischen 25°C und 83°C ist für

$$H_2: \bar{c}_{p(H_2)} = 6{,}92 \text{ cal/(grad mol)}; \quad C_2H_6: \bar{c}_{p(C_2H_6)} = 13{,}49 \text{ cal/(grad mol)};$$

$$C_2H_4: \bar{c}_{p(C_2H_4)} = 11{,}16 \text{ cal/(grad mol)}.$$

Lösung 87. Die Temperaturabhängigkeit der Hydrierungsenthalpie wird nach dem *Kirchhoff*schen Satz Gl. (150) berechnet. Man hat:

$$\left(\frac{\partial \Delta H^{Hy}}{\partial T}\right)_p = c_{p(C_2H_6)} - c_{p(C_2H_4)} - c_{p(H_2)} \qquad \text{(a)}$$

gemäß der Reaktionsgleichung: $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$.

Einsetzen der Werte in (a) ergibt:

$$\left(\frac{\partial \Delta H^{Hy}}{\partial T}\right)_p = 13{,}49 - 11{,}16 - 6{,}92 = -4{,}59 \text{ cal/(grad mol)}. \qquad \text{(b)}$$

Demnach für

$$\boldsymbol{\Delta H_{25}^{Hy}} = \Delta H_{83}^{Hy} + (25 - 83)(-4{,}59) = -33020 + 268 = \mathbf{-32752 \text{ cal mol}^{-1}}.$$

Man muß also zur Umrechnung der Hydrierungsenthalpie von 83°C auf 25°C eine Korrektur von rd. $^1/_4$ kcal mol^{-1} anbringen, und zwar ist die freiwerdende Hydrierungswärme bei der tieferen Temperatur kleiner.

Aufgabe 88

Es soll die Reaktionsenthalpie der Reaktion

$$2\,CH_4 + {}^3/_2\,O_2 = C_2H_2 + 3\,H_2O_{gas}$$

bei 1200°K ermittelt werden.

Gegeben sind die Bildungsenthalpien bei 25°C von:

$CH_4: \Delta H^B_{CH_4} = -17{,}87 \text{ kcal mol}^{-1}$,

$H_2O_{(fl)}: \Delta H^B_{H_2O\,(fl)} = -68{,}31 \text{ kcal mol}^{-1}$,

$C_2H_2: \Delta H^B_{C_2H_2} = +53{,}9 \text{ kcal mol}^{-1}$,

Verdampfungsenthalpie von H_2O bei 25°C, $l_{d(H_2O)} = +10{,}51 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Molwärmen von:

$CH_4 : c_{p\,(CH_4)} = 5{,}34 + 1{,}15 \cdot 10^{-2}\, T$ cal/(grad mol), zwischen 300 u. 1200° K,

$O_2 : c_{p\,(O_2)} = 7{,}0 + 0{,}105 \cdot 10^{-2}\, T$ cal/(grad mol), zwischen 300 u. 2000° K,

$H_2O_{gas} : c_{p\,(H_2O,\,gas)} = 7{,}42 + 0{,}24 \cdot 10^{-2}\, T$ cal/(grad mol), zwischen 300 u. 2000° K.

Für die Molwärme von C_2H_2 ist keine geschlossene Temperaturfunktion gegeben. Man entnimmt Tabellenwerken die folgenden Werte:

für °K:	273	298	373	473	573	673	773	873	973	1073	1173	1273	1400
$c_{p\,(C_2H_2)}$:	10,25	10,70	11,81	12,88	13,72	14,39	15,01	15,55	16,04	16,49	16,90	17,26	17,63

in cal/(grad mol).

Man verwende diese Werte a) zur Aufzeichnung der $c_p \rightarrow T$-Kurve und zu deren graphischen Integration durch Ausmessung der Fläche unter der Kurve zwischen 298 und 1200° K, b) zur Aufstellung einer geschlossenen Temperaturfunktion durch Interpolation zwischen 300° K und 1200° K unter Zuhilfenahme eines dritten Punktes der Kurve (650° K; größte Ausbuchtung der Kurve) zweckmäßigerweise mit einer Funktion: $c_p = +AT - BT^{-2} + C$.

Lösung 88. Nach Gl. (146) ist die Reaktionsenthalpie bei 25° C (= 298° K) gleich der Differenz der Bildungsenthalpien der Endprodukte und der Ausgangsprodukte, wobei zu berücksichtigen ist, daß Wasser als Endprodukt in Dampfform vorliegt, also:

$$\Delta H_{298} = +53{,}9 + 3(-68{,}31 + 10{,}51) - 2(-17{,}87) = -83{,}76 \text{ kcal mol}^{-1}. \tag{a}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie ist nach dem *Kirchhoff*schen Satz Gl. (150) gegeben durch:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = 3\, c_{p\,(H_2O)} + c_{p\,(C_2H_2)} - 2\, c_{p\,(CH_4)} - {}^3/_2\, c_{p\,(O_2)} \tag{b}$$

oder

$$\Delta H_{1200} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1200} [3\, c_{p\,(H_2O)} - 2\, c_{p\,(CH_4)} - {}^3/_2\, c_{p\,(O_2)}]\, dT + \int_{298}^{1200} [c_{p\,(C_2H_2)}]\, dT. \tag{c}$$

Im ersten Integral sind die in geschlossener Form gegebenen Temperaturfunktionen der Molwärmen zusammengefaßt. Man hat für das erste Integral J_1:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{J_1} &= \int_{298}^{1200} [3 \cdot 7{,}42 - 2 \cdot 5{,}34 - 1{,}5 \cdot 7{,}0 + (3 \cdot 0{,}24 - 2 \cdot 1{,}15 - 1{,}5 \cdot 0{,}105)\, 10^{-2}\, T]\, dT \\ &= \int_{298}^{1200} (1{,}08 - 1{,}738 \cdot 10^{-2}\, T)\, dT = 1{,}08\,(1200 - 298) - \frac{1{,}738 \cdot 10^{-2}}{2}\,(1200^2 - 298^2) \\ &= 974 - 11734 = -10760 \text{ cal mol}^{-1} = \mathbf{-10{,}76\ kcal\ mol^{-1}}. \end{aligned}\right\} \tag{d}$$

Das zweite Integral J_2 von (c) kann man a) graphisch integrieren, indem man nach den Angaben $c_{p\,(C_2H_2)}$ als Funktion von T auf Millimeterpapier graphisch darstellt, zweckmäßigerweise im Maßstab 2 cm pro 100° und 2 cm pro 1 cal/(grad mol), vgl. Bild 14. Das zweite Integral stellt dann die Fläche zwischen der Kurve und der x-Achse einerseits und zwischen den Grenzen $T = 298$ und $T = 1200$° K dar. Die Auszählung der Fläche nach cm² und mm² ergibt einen Flächeninhalt von 526,32 cm². Nach dem gewählten Maßstab stellen $2 \cdot 2 = 4$ cm² $\cdot$ $100 \cdot 1 = 100$ cal/mol dar, also

1 cm² entspricht 25 cal/mol; demnach hat das zweite Integral den Wert von $J_2 = 526{,}32 \cdot 25$ cal $= \mathbf{13{,}16}$ **kcal mol**$^{-1}$. (e)

Man kann auch die Integration b) nach Aufstellung einer geschlossenen Temperaturfunktion auf Grund der gegebenen Meßdaten ausführen. Als Potenzansatz wählt man im Hinblick auf das mit abnehmender Rechtskrümmung asymptotisch ansteigende Kurvenstück die Form $c_p = AT - BT^{-2} + C$ und nimmt als Bestimmungsstücke für die Bestimmung der Konstanten A, B, C außer zwei Punkten an der Grenze des Kurvenbereichs bei 300° K und bei 1200° K noch als dritten Punkt eine Stelle mit möglichst großer Durchbiegung der Kurve, also z. B. den Kurvenpunkt bei 650° K.

Somit hat man zur Bestimmung der drei Konstanten A, B und C die drei Wertepaare[1]):

$$T_1 = 300, \quad c_{p_1} = 10{,}75,$$
$$T_2 = 650, \quad c_{p_2} = 14{,}25,$$
$$T_3 = 1200, \quad c_{p_3} = 17{,}00.$$

Diese Werte für c_p werden zweckmäßigerweise aus der aufgezeichneten und nach den Meßwerten zeichnerisch hinsichtlich der Meßfehler ausgeglichenen Kurve (Bild 14) abgelesen.

Das System von drei Gleichungen mit den drei Unbekannten A, B, C:

$$\left.\begin{aligned} A\,T_1 - B \cdot T_1^{-2} + C &= c_{p_1} \\ A\,T_2 - B \cdot T_2^{-2} + C &= c_{p_2} \\ A\,T_3 - B \cdot T_3^{-2} + C &= c_{p_3} \end{aligned}\right\} \quad \text{(f)}$$

wird in üblicher Weise aufgelöst (vgl. auch Aufgabe 67).

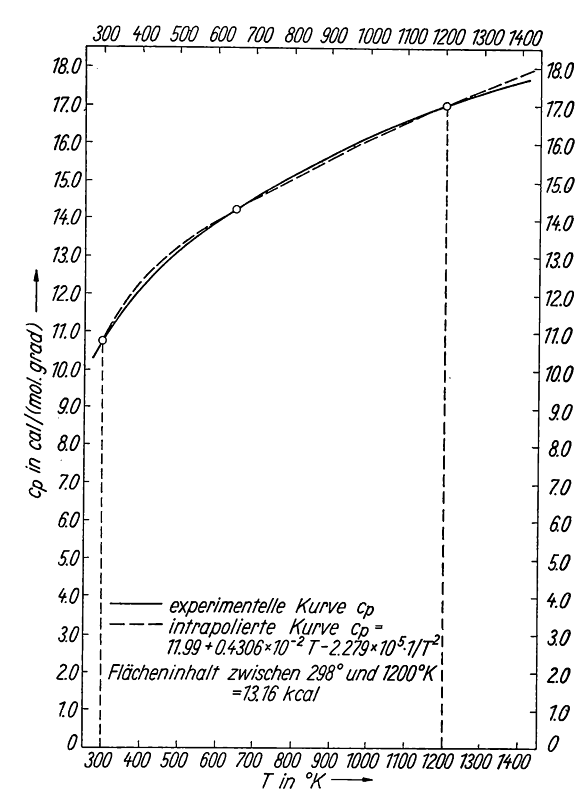


Bild 14. Rechnerische Interpolation und graphische Integration einer Molwärme-Temperatur-Funktion

Man erhält:

$$A = \frac{(c_{p_2} - c_{p_1})(T_1^{-2} - T_3^{-2}) - (c_{p_3} - c_{p_1})(T_1^{-2} - T_2^{-2})}{(T_2 - T_1)(T_1^{-2} - T_3^{-2}) - (T_3 - T_1)(T_1^{-2} - T_2^{-2})} = \frac{3{,}646 - 5{,}465}{364{,}6 - 787{,}0} = 0{,}4306 \cdot 10^{-2}, \quad \text{(g)}$$

$$\left.\begin{aligned} B = \frac{(T_2 - T_1)(c_{p_3} - c_{p_1}) - (T_3 - T_1)(c_{p_2} - c_{p_1})}{(T_2 - T_1)(T_1^{-2} - T_3^{-2}) - (T_3 - T_1)(T_1^{-2} - T_2^{-2})} &= \frac{2187{,}5 - 3150}{(364{,}6 - 787{,}0) \cdot 10^{-5}} \\ &= 2{,}279 \cdot 10^5. \end{aligned}\right\} \quad \text{(h)}$$

Für C findet man durch Einsetzen von A und B in irgendeine der drei Gleichungen (f), z. B. in die erste:

$$C = 10{,}75 - 0{,}4306 \cdot 10^{-2} \cdot 300 + 2{,}279 \cdot 10^5/300^2 = 11{,}99\,.$$

[1]) Die Dimensionsbezeichnungen werden in der folgenden numerischen Rechnung weggelassen.

Somit hat man als geschlossene Temperaturfunktion für $c_{p(C_2H_2)}$ für den Bereich zwischen etwa 273 und 1300° K gefunden:

$$c_{p(C_2H_2)} = 11{,}99 + 0{,}4306 \cdot 10^{-2}\, T - 2{,}279 \cdot 10^5\, T^{-2} \text{ in cal/(grad mol)}. \qquad \text{(i)}$$

Diese Funktion ist ebenfalls in Bild 14 eingezeichnet.

Hiermit wird das zweite Integral von (c):

$$\left.\begin{aligned} J_2 &= \int_{298}^{1200} c_{p(C_2H_2)}\, dT = \int_{298}^{1200} [11{,}99 + 0{,}4306 \cdot 10^{-2}\, T - 2{,}279 \cdot 10^5\, T^{-2}]\, dT \\ &= 11{,}99(1200 - 298) + \frac{0{,}4306}{2} \cdot 10^{-2}(1200^2 - 298^2) + 2{,}279 \cdot 10^5 (1/1200 - 1/298) \\ &= 10815 + 2909 - 575 = 13149 \text{ cal} = \mathbf{13{,}15\ kcal\ mol^{-1}}, \end{aligned}\right\} \text{(k)}$$

während die graphische Integration durch Flächenauszählung [vgl. (e)] 13,16 kcal mol^{-1} ergeben hat. Die Summation der beiden Integrale von (c) ergibt somit nach (d) und (e), bzw. (k): $-10{,}76 + 13{,}16 = +2{,}40$ kcal mol^{-1}, und damit wird nach (c) und (a) die Reaktionsenthalpie bei 1200° K:

$$\Delta \boldsymbol{H}_{1200} = -83{,}76 + 2{,}40 = \mathbf{-81{,}36\ kcal\ mol^{-1}}. \qquad \text{(l)}$$

Bemerkung: Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie für das behandelte Beispiel ist, wie man sieht, relativ klein. Im Falle der in den Lehrbüchern als Beispiel behandelten Ammoniakbildung: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$; $\Delta H_{298} = -22{,}08$ kcal mol^{-1}, beträgt die Reaktionsenthalpie bei 1000° K: $\Delta H_{1000} = -26{,}47$ kcal mol^{-1}, also der Unterschied 4,39 kcal mol^{-1}.

*Aufgabe 89

Es sollen der obere Heizwert H_o, Gl. (147), und der untere Heizwert H_u, Gl. (148), für Methylalkohol, Äthylalkohol, Hexan, Benzol und Naphthalin in kcal/kg, und entsprechend für Methan, Äthan und Propan in kcal/Nm³ bestimmt werden.

Der untere Heizwert ist wichtig, wenn eine Kondensation des Verbrennungswassers nicht in Frage kommt, z.B. bei der motorischen Verbrennung von Treibstoffen.

Gegeben ist die Verbrennungsenthalpie ΔH^V in kcal/mol für:

Methylalkohol, CH_3OH,	$M = 32{,}04$,	ΔH^V: $-173{,}65$ kcal/mol
Äthylalkohol, C_2H_5OH,	$M = 46{,}1$,	ΔH^V: $-326{,}48$ kcal/mol
Hexan, C_6H_{14},	$M = 86{,}2$,	ΔH^V: -992 kcal/mol
Benzol, C_6H_6,	$M = 78{,}1$,	ΔH^V: $-782{,}2$ kcal/mol
Naphthalin, $C_{10}H_8$,	$M = 128{,}2$,	ΔH^V: $-1231{,}9$ kcal/mol
Methan, CH_4,	Molvolumen $v = 22{,}36$ lit/mol;	ΔH^V: $-212{,}79$ kcal/mol
Äthan, C_2H_6,	Molvolumen $v = 22{,}16$ lit/mol;	ΔH^V: $-372{,}81$ kcal/mol
Propan, C_3H_8,	Molvolumen $v = 21{,}82$ lit/mol;	ΔH^V: $-530{,}5$ kcal/mol.

Die Verdampfungsenthalpie von H_2O ist $l_d = +10{,}51$ kcal/mol. Sämtliche Werte sind für 25° C gegeben.

Lösung 89. Den oberen Heizwert H_o bekommt man durch Division der Verbrennungsenthalpie durch das Molgewicht und Multiplikation mit 1000. Zur Ermittelung des unteren Heizwerts H_u muß man unter Berücksichtigung der Verdampfungsenthalpie des Verbrennungswassers die Verbrennungsenthalpie zu CO_2 und dampfförmigem H_2O berechnen und dann mit $1000/M$ multiplizieren. Zur Ge-

winnung der Heizwerte H_0 und H_u in kcal/Nm³ verfährt man wie oben, nur multipliziert man statt dessen mit $1000/v$.

Methylalkohol enthält 4 H, gibt also bei der Verbrennung $2 H_2O$, demnach
$\boldsymbol{H_o} = 173{,}65 \cdot 1000/32{,}04 = 5420$ kcal/kg; $\boldsymbol{H_u} = (173{,}65 - 2 \cdot 10{,}51)\, 1000/32{,}04$
$= \mathbf{4760}$ **kcal/kg.**

Entsprechend für Äthylalkohol:
$\boldsymbol{H_o} = 326{,}48 \cdot 1000/46{,}1 = \mathbf{7090}$ **kcal/kg;** $\boldsymbol{H_u} = (326{,}48 - 3 \cdot 10{,}51)\, 1000/46{,}1$
$= \mathbf{6400}$ **kcal/kg;**

für Hexan:
$\boldsymbol{H_o} = 992 \cdot 1000/86{,}2 = \mathbf{11500}$ **kcal/kg;** $\boldsymbol{H_u} = (992 - 7 \cdot 10{,}51)\, 1000/86{,}2$
$= \mathbf{10640}$ **kcal/kg;**

für Benzol:
$\boldsymbol{H_o} = 782{,}2 \cdot 1000/78{,}1 = \mathbf{10020}$ **kcal/kg;** $\boldsymbol{H_u} = (782{,}2 - 3 \cdot 10{,}51)\, 1000/78{,}1$
$= \mathbf{9620}$ **kcal/kg;**

für Naphthalin:
$\boldsymbol{H_o} = 1231{,}9 \cdot 1000/128{,}2 = \mathbf{9610}$ **kcal/kg;** $\boldsymbol{H_u} = (1231{,}9 - 4 \cdot 10{,}51)\, 1000/128{,}2$
$= \mathbf{9280}$ **kcal/kg;**

für Methan:
$\boldsymbol{H_o} = 212{,}79 \cdot 1000/22{,}36 = \mathbf{9520}$ **kcal/Nm³;** $\boldsymbol{H_u} = (212{,}79 - 2 \cdot 10{,}51)\, 1000/22{,}36$
$= \mathbf{8570}$ **kcal/Nm³;**

für Äthan:
$\boldsymbol{H_o} = 372{,}81 \cdot 1000/22{,}16 = \mathbf{16820}$ **kcal/Nm³;** $\boldsymbol{H_u} = (372{,}81 - 3 \cdot 10{,}51)\, 1000/22{,}16$
$= \mathbf{15400}$ **kcal/Nm³;**

für Propan:
$\boldsymbol{H_o} = 530{,}5 \cdot 1000/21{,}82 = \mathbf{24320}$ **kcal/Nm³;** $\boldsymbol{H_u} = (530{,}5 - 4 \cdot 10{,}51)\, 1000/21{,}82$
$= \mathbf{22380}$ **kcal/Nm³.**

Bemerkung: Die Abweichung des Molvolumens vom Idealwert 22,415 lit/mol, Gl. (4), ist durch die Abweichung der betreffenden Stoffe vom idealen Gaszustand bedingt.

Nach der Definition des oberen und unteren Heizwertes stimmen diese beiden Größen bei wasserstofffreien Verbindungen, z.B. für Kohlenoxyd CO, überein.

X

Das chemische Gleichgewicht bei konstanter Temperatur. Massenwirkungsgesetz. Verteilungsgesetz. Gaslöslichkeit

1. Für eine Reaktionsgleichung in einem homogenen System (ideal verdünnte Gasmischungen und ideal verdünnte Lösungen):

$$\nu_A A + \nu_B B + \cdots = \nu_E E + \nu_F F + \cdots,$$

worin ν_A, ν_B, und ν_E, ν_F die in der Reaktionsgleichung auftretenden stöchiometrischen Molzahlen (stöchiometrische Verhältniszahlen oder Reaktionszahlen) der Stoffe A, B (verschwindende Ausgangsprodukte) und der Stoffe E, F (entstehende Endprodukte) bedeuten, hat das Massenwirkungsgesetz (MG) folgende Gestalt:

$$\frac{c_E^{\nu_E} c_F^{\nu_F} \ldots^{1)}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B} \ldots} = K_c \quad \text{oder auch geschrieben:} \quad \frac{[E]^{\nu_E} [F]^{\nu_F} \ldots}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} \ldots} = K_c, \tag{151}$$

hierin bedeutet: $c_A = [A] = n_A/V$ die Molarität (molare Konzentration in mol/lit) [vgl. Gl. (58) des Stoffes A (n_A = Molzahl, V = Gesamtvolumen)], K_c ist die Gleichgewichtskonstante im Konzentrationsmaß, die bei gegebener Temperatur in genügend verdünnter Lösung konstant, aber von der Temperatur abhängig ist.

2. Zur Beschreibung von Gasmischungen benutzt man oft an Stelle der Konzentrationen die Partialdrucke der Komponenten $p_A, p_B, \ldots, p_E, p_F, \ldots$ (in Atm). Man hat bei Gültigkeit des idealen Gasgesetzes Gl. (8), $p_i V = n_i RT$:

$$p_i = \frac{n_i R T}{V} = c_i R T \tag{152}$$

und nach dem *Dalton*schen Gesetz Gl. (6) für den Gesamtdruck p für ideal verdünnte Gasmischungen:

$$p = \sum p_i = p_A + p_B + \cdots + p_E + p_F + \cdots \tag{153}$$

Durch Einsetzen von Gl. (152) in (151) folgt:

$$\frac{p_E^{\nu_E} p_F^{\nu_F} \ldots^{1)}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B} \ldots} = K_p = K_c (R T)^{\nu_E + \nu_F - \nu_A - \nu_B} = K_c (R T)^{\Delta \Sigma \nu_i} \tag{154}$$

$$\left(\text{Gaskonstante } R = 0{,}08206 \frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}; \quad \text{vgl. Gl. (4)}\right).$$

---

[1]) In exakt thermodynamischer Form lautet das MG allgemein, also nicht nur in ideal verdünnten Gasmischungen und Lösungen:

$$\frac{a_E^{\nu_E} a_F^{\nu_F} \ldots}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \ldots} = K,$$

worin K die thermodynamische Gleichgewichtskonstante und a_i die Aktivitäten bedeuten. Bei Gasreaktionen treten an Stelle der Aktivitäten die Fugazitäten p^*. Vgl. auch Gl. (194), (231), (241) und (245).

Hierin stellt $\Delta \Sigma \nu_i = \nu_E + \nu_F - \nu_A - \nu_B$ die Differenz der stöchiometrischen Molzahlen der rechten Seite der Reaktionsgleichung (Endprodukte) und der linken Seite der Reaktionsgleichung (Ausgangsprodukte) dar; $\Delta \Sigma \nu_i$ wird auch Reaktionsindex genannt. K_p ist die Gleichgewichtskonstante bei Verwendung der Partialdrucke an Stelle der Konzentrationen; vgl. auch S. XII und 94.

3. Bei Verwendung der Molenbrüche $x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} = \frac{p_i}{p}$ [vgl. Gl. (10)] ergibt sich a) für Gasmischungen aus Gl. (154) mit (152) und (153):

$$\frac{x_E^{\nu_E} x_F^{\nu_F} \ldots}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B} \ldots} = K_x = K_p p^{-\Delta \Sigma \nu_i} = K_c \left(\frac{RT}{p}\right)^{\Delta \Sigma \nu_i} = K_c c^{-\Delta \Sigma \nu} \left(c = \frac{\Sigma n_i}{V}\right); \quad (155)$$

b) für verdünnte Lösungen aus Gl. (151) mit (60): $x_i = \frac{c_i M_{Lm}}{1000 \cdot \varrho}$

$$K_x = K_c \left(\frac{M_{Lm}}{1000 \cdot \varrho}\right)^{\Delta \Sigma \nu_i}. \quad (156)$$

4. Man beachte, daß im MG stets das Produkt der Endkonzentrationen (rechte Seite der Reaktionsgleichung) im Zähler, das Produkt der Anfangskonzentrationen (linke Seite der Reaktionsgleichung) im Nenner steht.

Bei Reaktionen, die ohne Änderung der stöchiometrischen Molzahl vor sich gehen, ist

$$\Delta \Sigma \nu_i = 0, \quad \text{also} \quad K_x = K_p = K_c. \quad (157)$$

5. Bei Reaktionen, die in heterogenen Systemen ablaufen, sind die Partialdrucke und Konzentrationen von solchen Stoffen, die als reine Bodenkörper vorliegen, dauernd konstant und werden daher im Ansatz für das MG nicht berücksichtigt. (158)

6. Ein häufiger Reaktionstyp ist die Zerfallsreaktion von der Form $C = \nu_A A + \nu_B B$, die durch den Dissoziationsgrad α charakterisiert ist, d.h. durch den Bruchteil (oder Prozentsatz) einer Verbindung C, der in kleinere Bestandteile A und B zerfallen ist. Bezeichnet man mit $[C]_0 = \frac{n_{0C}}{V} = c_0$ die Konzentration von C vor dem Zerfall — auch Brutto- oder Totalkonzentration von C genannt — so sind die Gleichgewichtskonzentrationen von C, A, B:

$$\left.\begin{aligned} [C] &= [C]_0 (1 - \alpha), \\ [A] &= [C]_0 \alpha \nu_A, \\ [B] &= [C]_0 \alpha \nu_B. \end{aligned}\right\} \quad (159)$$

In das MG, Gl. (151), eingesetzt, ergibt sich:

$$\frac{\alpha^{\nu_A + \nu_B}}{1 - \alpha} \nu_A^{\nu_A} \nu_B^{\nu_B} [C]_0^{\nu_A + \nu_B - 1} = K_c. \quad (160)$$

Die Partialdrucke von C, A, B sind:

$$\left.\begin{aligned} p_C &= [C]_0 (1 - \alpha) RT = \frac{p(1 - \alpha)}{1 + \alpha(\nu_A + \nu_B - 1)}, \\ p_A &= [C]_0 \nu_A \alpha RT = \frac{p \nu_A \alpha}{1 + \alpha(\nu_A + \nu_B - 1)}, \\ p_B &= [C]_0 \nu_B \alpha RT = \frac{p \nu_B \alpha}{1 + \alpha(\nu_A + \nu_B - 1)}. \end{aligned}\right\} \quad (161)$$

Somit für den Gesamtdruck $p = p_C + p_A + p_B$:

$$p = [C]_0 [1 + \alpha(\nu_A + \nu_B - 1)] RT, \quad (162)$$

für die Gesamtmolmenge n:

$$n = n_{0C} [1 + \alpha (\nu_A + \nu_B - 1)] \tag{163}$$

Aus Gl. (160) mit (162) oder aus Gl. (154) mit (161) ergibt sich:

$$\frac{\alpha^{\nu_A+\nu_B}}{1-\alpha} \nu_A^{\nu_A} \nu_B^{\nu_B} \left(\frac{p}{1+\alpha(\nu_A+\nu_B-1)}\right)^{\nu_A+\nu_B-1} = K_p . \tag{164}$$

7. Gaslöslichkeit. Für die Beschreibung des Gleichgewichtes zwischen einer Gasmischung und einem chemisch indifferenten Lösungsmittel gilt in verdünnten Lösungen das *Henry*sche Gesetz [vgl. Gl. (79)]:

$p_i = x_{Fi} k_i$, k_i = *Henry*sche Konstante (temperaturabhängig) [Atm]

oder umgeformt:

$$x_{Fi} = p_i/k_i . \tag{165}$$

Hierin hat $1/k_i$ den Charakter eines Löslichkeitskoeffizienten. Der Zahlenwert des Löslichkeitskoeffizienten hängt vom Konzentrationsmaß in der flüssigen und in der Gasphase ab. In der Praxis wird insbesondere verwendet:

a) Der *Bunsen*sche Absorptionskoeffizient α^{Bu}. Er ist das von der Volumeinheit des Lösungsmittels absorbierte Volumen v_L eines Gases (reduziert auf Normalbedingungen 0°C und 1 Atm), wenn der Partialdruck p_i dieses Gases 1 Atm beträgt; also:

$$v_{Li} = \alpha_i^{Bu} p_i \quad (p_i \text{ in Atm}; \quad v_{Li} \text{ dimensionslos}). \tag{166}$$

Mit dem Normalmolvolumen $v_0 = RT_0/p_0 = 0{,}08206 \cdot 273/1$ lit · Atm · grad^{-1} · mol^{-1} · grad · Atm^{-1} = 22,4 lit mol^{-1} [vgl. Gl. (4)] wird die Konzentration c_{Fi} des Gases in der Flüssigkeit:

$$c_{Fi} = v_{Li}/22{,}4 \quad [\text{mol/lit}]. \tag{167}$$

Da nach Gl. (60) für verdünnte Lösungen $c_{Fi} = x_{Fi} \cdot 1000 \cdot \varrho/M_{Lm}$ ist, hat man:

$$v_{Li} = x_{Fi} \cdot 22{,}4 \cdot 1000\, \varrho_{Lm}/M_{Lm} \quad [\text{dimensionslos}] \tag{168}$$

oder mit Gl. (165) und (166):

$$\alpha_i^{Bu} = \frac{1}{k_i} \cdot \frac{22{,}4 \cdot 1000\, \varrho_{Lm}}{M_{Lm}} \quad [\text{Atm}^{-1}], \tag{169}$$

ϱ_{Lm} = Dichte der Lösung ≈ Dichte des Lösungsmittels, [g cm^{-3}].
M_{Lm} = Molgewicht des Lösungsmittels

b) Der *Oswald*sche Löslichkeitskoeffizient α^{Os}. Er ist das Verhältnis der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit, c_{Fi}, zu derjenigen in der Gasphase, c_{Di}; also:

$$c_{Fi} = \alpha_i^{Os} c_{Di} \quad (\alpha_i^{Os} \text{ ist dimensionslos}). \tag{170}$$

Da nach Gl. (167): $c_{Fi} = v_{Li}/22{,}4$ und nach Gl. (152): $c_{Di} = p_i/RT$ ist, so wird $v_{Li} = \alpha_i^{Bu} p_i = 22{,}4\, \alpha_i^{Os} p_i/RT$ oder:

$$\alpha_i^{Bu} = \alpha_i^{Os} \cdot \frac{22{,}4}{RT} = \alpha_i^{Os} \cdot \frac{273}{T}. \tag{171}$$

8. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln.

Sind in einem System zwei Phasen, wie zum Beispiel zwei begrenzt mischbare Flüssigkeiten, miteinander im Gleichgewicht, so verteilt sich ein in den beiden Phasen löslicher dritter Stoff (in verdünnter Lösung) in der Weise, daß das Verhältnis der Konzentrationen des dritten Stoffes in den beiden Phasen I und II, c_{Ii} und c_{IIi}, bei konstant gehaltener Temperatur konstant ist, vorausgesetzt, daß der Mole-

kularzustand des dritten Stoffes in den beiden Phasen gleich ist; wenn nicht, so gilt die Beziehung für den Teil, der in beiden Phasen den gleichen Molekularzustand besitzt; also:

$$\frac{c_{\mathrm{I}i}}{c_{\mathrm{II}i}} = C \quad \textit{Nernst}\text{scher Verteilungssatz;} \tag{172}$$

C heißt Verteilungskoeffizient.

Ist der dritte Stoff im zweiten Lösungsmittel überwiegend assoziiert nach der Art $\nu A = A_\nu$, so lautet das MG in der Phase II:

$$\frac{[A_{\nu\,\mathrm{II}}]}{[A_{\mathrm{II}}]^\nu} = K_c \quad \text{oder} \quad [A_{\mathrm{II}}] = \sqrt[\nu]{[A_{\nu\,\mathrm{II}}]/K_c}\,.$$

Setzt man diesen Ausdruck in den Verteilungssatz, Gl. (172), $\frac{[A_{\mathrm{I}}]}{[A_{\mathrm{II}}]} = C$ ein, so hat man für den Fall der Assoziation in der Phase II:

$$\frac{[A_{\mathrm{I}}]}{\sqrt[\nu]{[A_{\nu\,\mathrm{II}}]}} = C\Big/\sqrt[\nu]{K_c} = C_{\mathrm{ass}}\,. \tag{173}$$

Ist der dritte Stoff im zweiten Lösungsmittel teilweise zerfallen, so gilt im zweiten Lösungsmittel eine Gleichung des MG in der Art von Gl. (160); also z. B. beim Zerfall $A \rightleftharpoons B + S$, wobei nur A, aber nicht B und S, im ersten Lösungsmittel merklich löslich sein sollen [etwa bei Ionengleichgewichten und Verteilung zwischen Wasser (II) und einem nichtwässerigen Lösungsmittel (I)]:

$$\frac{[B]\,[S]}{[A_{\mathrm{II}}]} = K_c\,.$$

Der Verteilungssatz: $\frac{[A_{\mathrm{I}}]}{[A_{\mathrm{II}}]} = C$ bezieht sich hier nur auf $[A_{\mathrm{II}}] = (1 - \alpha)\,[A_{\mathrm{II}}]_0$; vgl. Gl. (159); $[A_{\mathrm{II}}]_0$ = Bruttokonzentration an A in der Phase II; also:

$$\frac{[A_{\mathrm{I}}]}{(1 - \alpha)\,[A_{\mathrm{II}}]_0} = C\,, \tag{173 a}$$

wobei sich α aus der entsprechenden Gl. (160) des MG, demnach hier mit

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha}\,[A_{\mathrm{II}}]_0 = K_c$$

berechnen läßt.

Das für die Gaslöslichkeit geltende Gesetz Gl. (79), (165) ist nur ein Spezialfall des Verteilungssatzes (flüssige Phase und Gasphase). Die obigen Ausführungen bei Assoziation und Zerfall (chemische Einwirkung des Lösungsmittels auf das Gelöste) sind auch auf die Gaslöslichkeit anwendbar.

9. Phasengesetz

$$ph + f = b + 2$$

$$\text{Phasen} + \text{Freiheiten} = \text{unabhängige Bestandteile (Komponenten)} + 2; \tag{174}$$

Phasengesetz von *Gibbs*.

Man versteht unter:

Freiheiten f die Zahl der unabhängigen Zustandsvariabeln eines Systems; Zustandsvariabeln sind z. B. Temperatur, Druck, Volumen, Konzentration.

Phasen ph sind homogene Bezirke des Systems, die bei der betreffenden Temperatur durch Grenzflächen (Diskontinuitäten) von andersartigen homogenen Bezirken getrennt sind; z.B. die Gasphase, Flüssigkeitsphasen, feste Phasen, Lösungen.

Als Zahl der Bestandteile (Komponenten) rechnet man die Mindestzahl von unabhängigen Molekelarten, die für den Aufbau eines Systems nötig sind, soweit sie selbständig von einer Phase in die andere übergehen können; also z.B. im System H_2O_{fest}, $H_2O_{flüssig}$, H_2O_{gas} ist nur ein Bestandteil, da H und O nicht selbständig sind; dagegen im System $CaCO_3 = CaO + CO_2$ sind zwei unabhängige Mindestbestandteile, da einerseits CaO und CO_2 getrennt und selbständig überführt werden können (also nicht nur ein Bestandteil) und da andererseits aus diesen beiden unabhängigen Bestandteilen der dritte Stoff $CaCO_3$ in beliebiger Menge gebildet werden kann (also nicht drei Bestandteile).

Vielfach bewährt sich eine Verallgemeinerung des Phasengesetzes: Phasen + Freiheiten = Bestandteile minus Anzahl der unabhängigen Gleichgewichtskonstanten + 2

$$ph + f = b^* - g + 2. \qquad (174a)$$

Hier bedeutet b^* die Anzahl der insgesamt vorhandenen Molekelarten, also:

$$b = b^* - g; \qquad (174b)$$

z.B. im System $CaCO_3 = CaO + CO_2$ ist $b^* = 3$; Zahl der Gleichgewichtskonstanten des Systems $g = 1$ (p_{CO_2}-Druck); also $b = 3 - 1 = 2$.

*Aufgabe 90

Ein Gasgemisch mit 45 Vol.-% CO, 35 Vol.-% H_2 und 20 Vol.-% H_2O wird auf 1400°K erhitzt. Welche Zusammensetzung hat das Gemisch nach Einstellung des Wassergas-Gleichgewichtes

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

mit einer Gleichgewichtskonstante $K (= K_c = K_p = K_x) = 2{,}21$ bei 1400°K?

Lösung 90. Da der Reaktionsindex $\Delta\Sigma\nu_i = 1 + 1 - (1 + 1) = 0$ ist, verläuft die Reaktion konzentrations- und druckunabhängig und ist $K_p = K_c = K_x$ dimensionslos. Volumprozent und Molprozent, bzw. Volumanteil und Molenbruch sind im idealen Gaszustand identisch.

Man hat also für die ursprüngliche Gaszusammensetzung:

$$x_{0\,CO} = 0{,}45, \quad x_{0\,H_2} = 0{,}35, \quad x_{0\,H_2O} = 0{,}20, \quad x_{0\,CO_2} = 0{,}00.$$

Die Gleichgewichtszusammensetzung wird, wenn man den Molenbruch des neugebildeten $CO_2 = x$ setzt,

$$\begin{aligned} &\text{für den Molenbruch von CO: } x_{0\,CO} - x, \quad \text{von } CO_2\text{: } x,\\ &\text{von } H_2O\text{: } x_{0\,H_2O} - x, \quad \text{von } H_2\text{: } x_{0\,H_2} + x. \end{aligned} \qquad (a)$$

Somit lautet das MG in der Form Gl. (155):

$$\frac{(x_{0\,CO} - x)(x_{0\,H_2O} - x)}{(x_{0\,H_2} + x)\,x} = K = 2{,}21. \qquad (b)$$

Nach x aufgelöst, ergibt sich:

$$(K - 1)\,x^2 + (K\,x_{0\,H_2} + x_{0\,H_2O} + x_{0\,CO})\,x - x_{0\,CO}\,x_{0\,H_2O} = 0. \qquad (c)$$

Nach Einsetzung der Zahlenwerte:

$$1{,}21\,x^2 + 1{,}4235\,x - 0{,}09 = 0, \qquad x = 0{,}06015 \approx 0{,}060. \tag{d}$$

Der zweite Wert für x ist negativ und hier nicht verwendbar.

Durch Einsetzen des gefundenen x in (a) erhält man für die Gleichgewichtszusammensetzung der Gasmischung:

CO : $45 - 6 =$ **39 Vol.-%**
H_2O : $20 - 6 =$ **14 Vol.-%**
H_2 : $35 + 6 =$ **41 Vol.-%**
CO_2 : $0 + 6 =$ **6 Vol.-%**

*Aufgabe 91

Ein Gemisch von HJ ($p_{0\,HJ} = 120$ Torr), H_2 ($p_{0\,H_2} = 500$ Torr) und J_2 ($p_{0\,J} = 140$ Torr) wird auf 600° K erhitzt.

Die Gleichgewichtskonstante der HJ-Zersetzung

$$HJ = \frac{1}{2}\,H_2 + \frac{1}{2}\,J_2 \quad \text{ist bei } 600°\,K \qquad K = (K_p = K_c = K_x) = 0{,}120.$$

Wieviel HJ (in Torr gemessen) wird bis zur Einstellung des Gleichgewichtes zersetzt und wie ist die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches?

Lösung 91. Der Reaktionsindex ist $\Delta\Sigma\nu_i = 1/2 + 1/2 - 1 = 0$, also ist $K = K_c = K = K_x$ druckunabhängig und dimensionslos. Nimmt der Partialdruck von HJ zur Einstellung des Gleichgewichts um x Torr ab, so gilt für das Gleichgewicht das MG nach Gl. (154):

$$\frac{p_{H_2}^{1/2}\,p_{J_2}^{1/2}}{p_{HJ}} = K = 0{,}120, \tag{a}$$

mit

$$p_{HJ} = p_{0\,HJ} - x; \quad p_{H_2} = p_{0\,H_2} + x/2; \quad p_{J_2} = p_{0\,J_2} + x/2; \tag{b}$$

also in (a) eingesetzt:

$$\frac{(500 + x/2)\,(140 + x/2)}{(120 - x)^2} = (0{,}120)^2 = 0{,}0144, \tag{c}$$

oder:

$$0{,}9424\,x^2 + 1293{,}82\,x + 279171 = 0.$$

Lösungen: $x_1 = -1105$, $\boldsymbol{x_2 = -268}$ **Torr.**

x_1 ist unbrauchbar, da sich damit negative Partialdrucke für H_2 und J_2 ergeben würden.

Der negative Zahlenwert für $x = -268$ Torr zeigt, daß zur Einstellung des Gleichgewichtes HJ nicht zersetzt, sondern neugebildet wird, so daß sein Partialdruck von $p_{0\,HJ} = 120$ Torr um 268 Torr auf 388 Torr ansteigt, während der Partialdruck von H_2, $p_{0\,H_2} = 500$ Torr, um $268/2 = 134$ Torr auf 366 Torr absinkt und ebenso der Partialdruck von J_2, $p_{0\,J_2} = 140$ Torr, um $268/2 = 134$ Torr auf 6 Torr. Es wird also fast alles J_2 zu HJ umgesetzt. Somit:

$$\boldsymbol{p_{HJ} = 388\ \text{Torr}; \quad p_{H_2} = 366\ \text{Torr}; \quad p_{J_2} = 6\ \text{Torr}.}$$

*Aufgabe 92

Man berechne den Dissoziationsgrad von Ammoniak bei

a) 600°C und 10 Atm, b) 600° und 100 Atm,
c) 400°C und 10 Atm, d) 400° und 100 Atm,

und den Prozentgehalt (Mol-% oder Vol.-%) von Ammoniak im Gleichgewicht, wenn die Gleichgewichtskonstante des Ammoniakgleichgewichtes: $NH_3 = \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2$ $K_p = 660{,}7$ Atm bei 600°C und $K_p = 77{,}6$ Atm bei 400°C beträgt. Man vergleiche die Resultate.

Lösung 92. Man kann das Problem ohne weiteres mit Gl. (164) behandeln, wenn man $\nu_A = 1/2$ und $\nu_B = 3/2$ setzt. Man erhält:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{p}{1+\alpha} = K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{3\sqrt{3}\,p}{4} \tag{a}$$

oder

$$\alpha = \sqrt{\frac{4K_p}{3\sqrt{3}\,p + 4K_p}}\,. \tag{b}$$

Nach Gl. (161) wird der Molenbruch $x_i = \frac{p_i}{p}$ [vgl. Gl. (10)] bei einem Dissoziationsgrad α für NH_3:

$$x_{NH_3} = \frac{p_{NH_3}}{p} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad \text{also der Molprozentgehalt an } NH_3 = \frac{100 \cdot (1-\alpha)}{1+\alpha}\,. \tag{c}$$

Meist wird man die Gl. (164) und (161) nicht unmittelbar zur Verfügung haben; man leitet dann (a) aus dem Massenwirkungsgesetz wie folgt ab:

Ist n_0 die Bruttomolmenge von NH_3 oder die Molmenge an NH_3 vor dem Zerfall, so sind bei einem Dissoziationsgrad α im Gleichgewicht $n_0(1-\alpha)$ undissoziierte NH_3-Mole vorhanden. Nach der Reaktionsgleichung wurden aus den n_0 zerfallenen NH_3-Molen

$$\frac{1}{2} n_0 \alpha \text{ Mole } N_2 \quad \text{und} \quad \frac{3}{2} n_0 \alpha \text{ Mole } H_2$$

neugebildet, so daß im Gleichgewicht insgesamt $\left(1 - \alpha + \frac{1}{2}\alpha + \frac{3}{2}\alpha\right) n_0 = (1+\alpha)\,n_0$ Mole vorhanden sind.

Da sich die Partialdrucke wie die Molmengen verhalten, so hat man mit $p = \Sigma p_i$ als Gesamtdruck:

$$p_{NH_3} : p = n_{NH_3} : \sum n_i = n_0(1-\alpha) : n_0(1+\alpha) \tag{d}$$

oder

$$p_{NH_3} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\,p, \quad \text{ebenso} \quad p_{H_2} = \frac{3}{2}\,\frac{\alpha}{1+\alpha}\,p \quad \text{und} \quad p_{N_2} = \frac{1}{2}\,\frac{\alpha}{1+\alpha}\,p\,. \tag{e}$$

Das Massenwirkungsgesetz für die oben angegebene Gleichung des NH_3-Zerfalls lautet nach Gl. (154):

$$\frac{p_{N_2}^{\frac{1}{2}}\, p_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{p_{NH_3}} = K_p\,. \tag{f}$$

Setzt man die Ausdrücke (e) in (f) ein, so erhält man:

$$\frac{p^{\frac{1}{2}}\cdot\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^{\frac{3}{2}}p^{\frac{3}{2}}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}p} = K_p = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}}p, \qquad \text{(g)}$$

ein Ausdruck, der mit (a) identisch ist. Ebenso folgt aus (e) der obige Ausdruck für (c).

Setzt man die Zahlenwerte in (b) und (c) ein, so erhält man

a) für 600°C und 10 Atm:

$$\alpha = \sqrt{\frac{4\cdot 660{,}7}{3\sqrt{3}\cdot 10 + 4\cdot 660{,}7}} = \sqrt{\frac{2642{,}8}{51{,}96 + 2642{,}8}} = \mathbf{0{,}9903},$$

$$100\,\frac{1-0{,}9903}{1+0{,}9903} = \mathbf{0{,}488\ Mol\text{-}\%\ NH_3}; \qquad \text{(h)}$$

b) für 600° und 100 Atm:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2642{,}8}{519{,}6 + 2642{,}8}} = \mathbf{0{,}9142} \quad \text{mit} \quad \mathbf{4{,}48\ Mol\text{-}\%\ NH_3}; \qquad \text{(i)}$$

c) für 400°C und 10 Atm:

$$\alpha = \sqrt{\frac{4\cdot 77{,}6}{3\sqrt{3}\cdot 10 + 4\cdot 77{,}6}} = \sqrt{\frac{310{,}5}{51{,}96 + 310{,}5}} = \mathbf{0{,}9255} \quad \text{mit} \quad \mathbf{3{,}86\ Mol\text{-}\%\ NH_3}; \qquad \text{(k)}$$

d) für 400°C und 100 Atm:

$$\alpha = \sqrt{\frac{310{,}5}{519{,}6 + 310{,}5}} = \mathbf{0{,}6116} \quad \text{mit} \quad \mathbf{24{,}10\ Mol\text{-}\%\ NH_3}. \qquad \text{(l)}$$

Die größte NH_3-Konzentration im Gleichgewicht erhält man bei 400°C und 100 Atm, also bei tiefen Temperaturen und hohen Drucken.

Bemerkung: Bei der Aufstellung der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes muß man sich vergewissern:

1. welche Gleichgewichtskonstante K verwendet wird, K_c, K_p oder K_x;

2. für welche Reaktionsgleichung die Gleichgewichtskonstante gilt: Wenn sie z.B. für die Gleichung $\frac{1}{2}\,N_2 + \frac{3}{2}\,H_2 = NH_3$ angegeben wird, so ist sie der oben verwendeten reziprok; für die Gleichung $2NH_3 = N_2 + 3H_2$ ist sie dagegen das Quadrat des oben verwendeten Wertes;

3. schließlich muß man sich noch vergewissern, ob für die Gleichgewichtskonstante die in Gl. (151) gemachte Festsetzung gilt, daß die Konzentrationen oder Partialdrucke oder Molenbrüche der Endprodukte (Glieder der rechten Seite der Reaktionsgleichung) im Zähler des Massenwirkungsgesetzes stehen. Diese Festsetzung wird in der Literatur noch nicht einheitlich befolgt, so daß möglicherweise die reziproken Konstanten angegeben sind.

Das obige Ergebnis, daß die größte NH_3-Konzentration bei möglichst tiefen Temperaturen und hohen Drucken zu finden ist, ist die zwangsläufige Folge der Tatsache, daß die Bildung von NH_3 aus N_2 und H_2 eine exotherme Reaktion, also mit einer Energieabgabe des Systems (von 12,7 kcal pro Mol NH_3 bei 500°C) verbunden ist, und daß die Bildung von Ammoniak, wie die Reaktionsgleichung zeigt, unter Volumenverminderung vor sich geht (*Le Chateliers* Prinzip des kleinsten Zwanges). Der Reduktion der Temperatur wird natürlich durch die damit verbundene starke Verlangsamung der Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichtes, selbst bei Anwesenheit von geeigneten Katalysatoren, eine untere Grenze gesetzt.

Die steigende Abweichung der Gase vom idealen Gaszustand bei steigenden Drucken führt zu einer bei Drucken über 100 Atm erheblich ins Gewicht fallenden Druckabhängigkeit der

Gleichgewichtskonstanten K_p, die eine Funktion der Konstanten der Zustandsgleichungen der an der Reaktion beteiligten Gase ist. Näheres vgl. *Eucken-Jakob*, Chemie-Ingenieur, Bd. III_1, S. 15–21. Für das oben durchgerechnete Beispiel des NH_3-Gleichgewichtes äußert sich der Druckeinfluß in der Weise, daß sich im Falle b) 600°, 100 Atm statt 4,48 Mol-% NH_3 4,52 Mol-% NH_3, und im Falle d) 400°C, 100 Atm statt 24,10 Mol-% NH_3 25,12 Mol-% NH_3 – also jedesmal eine Verbesserung der Ausbeute – ergibt.

*Aufgabe 93

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, dissoziiert teilweise nach der Gleichung

$$SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2, \text{ Katalysator: Kampfer, Aktivkohle.}$$

Das Molgewicht von SO_2Cl_2 ist $M_0 = 134{,}97$. Eine Untersuchung ergab beim Gesamtdruck $p = 64{,}9$ Torr ein scheinbares Molgewicht $\overline{M} = 89{,}7$ und beim Gesamtdruck $p = 291{,}1$ Torr ein scheinbares Molgewicht $\overline{M} = 106{,}9$ bei 30°C. Man berechne für beide Versuchsbedingungen den Dissoziationsgrad α und K_p [Atm] und nehme als endgültigen Wert von K_p [Atm] bei 30°C das arithmetische Mittel.

Lösung 93. Nach den Ausführungen von II, insbesondere nach Gl. (18), ist das scheinbare Molgewicht

$$\overline{M} = \frac{M_0}{1 + (\nu - 1)\,\alpha},$$

also hier mit der Zahl der Bruchstücke $\nu = 2$

$$\overline{M} = \frac{M_0}{1 + \alpha}; \tag{a}$$

somit

$$\alpha = \frac{M_0}{\overline{M}} - 1; \quad \text{vgl. auch Gl. (19)}. \tag{b}$$

Das MG lautet nach Gl. (164) mit $\nu_A = 1$ und $\nu_B = 1$:

$$\frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} = K_p\,[\text{Atm}]. \tag{c}$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte in (b) findet man für den ersten Versuch:

$$\alpha_1 = \frac{134{,}97}{89{,}7} - 1 = \mathbf{0{,}504_7}, \tag{d}$$

$$\mathbf{K_p\,[Atm]} = \frac{(0{,}504_7)^2 \cdot 64{,}9}{[1 - (0{,}504_7)^2] \cdot 760} = \mathbf{0{,}0292\,Atm}; \tag{e}$$

für den zweiten Versuch:

$$\alpha_2 = \frac{134{,}97}{106{,}9} - 1 = \mathbf{0{,}262_6}, \tag{f}$$

$$\mathbf{K_p\,[Atm]} = \frac{(0{,}262_6)^2 \cdot 291{,}1}{[1 - (0{,}262_6)^2] \cdot 760} = \mathbf{0{,}0284\,Atm}. \tag{g}$$

Das arithmetische Mittel aus den beiden Versuchen ergibt:

$$\mathbf{K_p\ (bei\ 30°\ C)} = \frac{0{,}0292 + 0{,}0284}{2} = \mathbf{0{,}0288\,Atm}. \tag{h}$$

Bemerkung. Die allgemeine Definition für das mittlere Molgewicht $\overline{M}$ nach Gl. (9): $\overline{M} = x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3 + \cdots$ geht für den Fall eines Dissoziationsgleichgewichtes $C = \nu_A A + \nu_B B + \cdots$ – mit $\nu_A + \nu_B + \cdots = \nu$ = Gesamtzahl der Bruchstücke beim Zerfall – unmittelbar

in die oben gegebene Gl. (18) über. Denn es wird, wie man auch aus Gl. (15) und (16) ersieht, in diesem Falle die Gesamtmolmenge $n_0(1-\alpha) + n_0(\nu_A + \nu_B + \cdots)\alpha = n_0[1 + (\nu - 1)\alpha]$ und somit

der Molenbruch für C: $x_1 = \frac{1-\alpha}{1+(\nu-1)\alpha}$, der Molenbruch für A: $x_2 = \frac{\nu_A \alpha}{1+(\nu-1)\alpha}$,

der Molenbruch für B: $x_3 = \frac{\nu_B \alpha}{1+(\nu-1)\alpha}$, usw. Berücksichtigt man, daß $\nu_A M_2 + \nu_B M_3$ als Gewicht der Summe der Bruchstücke das ursprüngliche Molgewicht $M_1 = M_0$ darstellt, so ergibt sich durch Einsetzen der Molenbrüche x_1, x_2, x_3 in die obige Gl. (9) die Gl. (18).

*Aufgabe 94

Stickstofftetroxyd dissoziiert teilweise in Stickstoffdioxyd nach der Gleichung:

$$N_2O_4 = 2NO_2.$$

Eine Messung ergab, daß G = 42,0 g N_2O_4 bei einer Temperatur von $\vartheta = 50°C$ und einem Druck von $p = 710$ Torr ein Volumen $V = 18{,}35$ lit einnehmen. Berechne den Dissoziationsgrad und die Gleichgewichtskonstante K_p [Atm].

Lösung 94. Wenn n_0 Mole N_2O_4 mit einem Dissoziationsgrad α dissoziieren, bleiben $n_{N_2O_4} = n_0(1-\alpha)$ Mole N_2O_4 übrig, und es entstehen $n_{NO_2} = n_0 \cdot 2\alpha$ Mole NO_2, so daß die Gesamtmolmenge im Gleichgewicht $\Sigma n_i = n_0(1+\alpha)$ ist; vgl. auch Gl. (163). Die Gasgleichung lautet somit:

$$p\,V = \sum n_i RT = n_0(1+\alpha)\,RT = \frac{G}{M}(1+\alpha)\,RT \tag{a}$$

[vgl. auch Gl. (17)]. Da sich die Partialdrucke wie die Molmengen verhalten, hat man weiterhin

$$\frac{p_{N_2O_4}}{p} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad \text{und} \quad \frac{p_{NO_2}}{p} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}; \quad \text{vgl. auch Gl. (161)}.$$

Somit nach dem Massenwirkungsgesetz Gl. (154):

$$\frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} = K_p; \quad \text{durch Einsetzen und Kürzen:} \quad \frac{4\alpha^2 p}{1-\alpha^2} = K_p; \tag{b}$$

vgl. auch Gl. (164) mit $\nu_A = 2$, $\nu_B = 0$.

Einsetzen der Zahlenwerte in (a) mit $R = 0{,}08206\ \frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}$ [vgl. Gl. (4)] und $M_{N_2O_4} = 92$ g mol^{-1} ergibt:

$$\frac{710}{760} \cdot 18{,}35 = \frac{42{,}0}{92}(1+\alpha) \cdot 0{,}08206 \cdot (273+50), \quad 1+\alpha = 1{,}417, \quad \boldsymbol{\alpha = 0{,}417}. \tag{c}$$

Einsetzen von α in (b) ergibt:

$$\frac{4 \cdot 0{,}417^2 \cdot 710}{(1-0{,}417^2) \cdot 760} = \boldsymbol{K_p = 0{,}787\,\text{Atm}}. \tag{d}$$

Aufgabe 95

Phosphorpentachlorid, PCl_5, und Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, dissoziieren in Trichlorid und Chlor nach den Gleichungen:

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$
$$\text{bzw. } SbCl_5 = SbCl_3 + Cl_2.$$

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergibt für PCl_5 ($M_0 = 208{,}26$) bei 212°C und $p = 814{,}7$ Torr das scheinbare Molgewicht $\overline{M} = 145$, ebenso für $SbCl_5$ ($M_0 = 299{,}04$) bei 212°C und $p = 48{,}4$ Torr das scheinbare Molgewicht $\overline{M} = 156$. Wie groß ist der Dissoziationsgrad α von PCl_5 und von $SbCl_5$ bei 212°C und bei einem Druck von $p = 0{,}5$ Atm, und wie groß sind die Partialdrucke der Mischungskomponenten, a) wenn PCl_5 und $SbCl_5$ jeweils allein vorhanden, b) wenn beide im Molverhältnis $r = [SbCl_5] : [PCl_5] = 2 : 1$ gemischt sind?

Lösung 95. Da die Zahl der Bruchstücke beim Zerfall $\varepsilon = 2$ ist, so gilt wie in Aufgabe 93 für das scheinbare Molgewicht nach Gl. (18):

$$\overline{M} = \frac{M_0}{1+\alpha}, \quad \text{d.h.} \quad \alpha = \frac{M_0 - \overline{M}}{\overline{M}}, \tag{a}$$

und das MG lautet nach Gl. (164) ebenso wie in Aufgabe 93, (c):

$$\frac{\alpha^2 p}{1-\alpha^2} = K_p. \tag{b}$$

Da für die gegebenen Meßdaten α nicht verlangt ist, kann man durch Einsetzen von (a) in (b) unmittelbar aus den Meßdaten die Dissoziationskonstante K_p ausrechnen; man hat dann:

$$K_p = \frac{(M_0 - \overline{M})^2 p}{M_0 (2\overline{M} - M_0)}. \tag{c}$$

Hiermit wird bei 212° C

$$\boldsymbol{K_p \text{ für } PCl_5 = K_1} = \frac{(208{,}26 - 145)^2 \cdot 814{,}7}{208{,}26\,(2 \cdot 145 - 208{,}26) \cdot 760} = \mathbf{0{,}252\ Atm} \tag{d}$$

und

$$\boldsymbol{K_p \text{ für } SbCl_5 = K_2} = \frac{(299{,}04 - 156)^2 \cdot 48{,}4}{299{,}04 \cdot (2 \cdot 156 - 299{,}04) \cdot 760} = \mathbf{0{,}338\ Atm}. \tag{e}$$

Für α folgt aus (b):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{p + K_p}}. \tag{f}$$

Durch Einsetzen von K_1 in (f) für einen Druck von $p = 0{,}5$ Atm findet man für den Dissoziationsgrad von PCl_5 (für sich allein) bei 0,5 Atm:

$$\boldsymbol{\alpha_{01}} = \sqrt{\frac{0{,}252}{0{,}5 + 0{,}252}} = \mathbf{0{,}579} \tag{g}$$

mit einem Partialdruck [nach Gl. (161) analog wie bei Aufgabe 94]

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{p_{PCl_5}} &= p\,\frac{1-\alpha}{1+\alpha} = \frac{0{,}5\,(1 - 0{,}579)}{1 + 0{,}579} = \mathbf{0{,}133_2\ Atm}, \\ \boldsymbol{p_{PCl_3} = p_{Cl_2}} &= \frac{p\,\alpha}{1+\alpha} = \frac{0{,}5 \cdot 0{,}579}{1 + 0{,}579} = \mathbf{0{,}183_4\ Atm}. \end{aligned}\right\} \tag{h}$$

Analog ergibt Einsetzen von K_2 in (f) für $SbCl_5$:

$$\boldsymbol{\alpha_{02}} = \sqrt{\frac{0{,}338}{0{,}5 + 0{,}338}} = \mathbf{0{,}635}, \tag{i}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{p_{SbCl_5}} &= \frac{0{,}5\,(1 - 0{,}635)}{1 + 0{,}635} = \mathbf{0{,}111_2\ Atm}, \\ \boldsymbol{p_{SbCl_3} = p_{Cl_2}} &= \frac{0{,}5 \cdot 0{,}635}{1 + 0{,}635} = \mathbf{0{,}194_2\ Atm}. \end{aligned}\right\} \tag{k}$$

Liegt ein Gemisch von PCl_5 und $SbCl_5$ mit einem Mol-Mischungsverhältnis $[SbCl_5]:[PCl_5] = n_{02}:n_{01} = r$ vor, so ergeben sich mit einem Dissoziationsgrad α_1 für PCl_5 und α_2 für $SbCl_5$ folgende Molmengen im Gleichgewicht:

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{ll} n_{PCl_5} = n_{01}(1-\alpha_1), & n_{PCl_3} = n_{01}\alpha_1 \\ n_{SbCl_5} = n_{02}(1-\alpha_2), & n_{SbCl_3} = n_{02}\alpha_2 \end{array}\right\} n_{Cl_2} = n_{01}\alpha_1 + n_{02}\alpha_2 \\ \text{und als Gesamtmolmenge } \sum n_i = n_{01}(1+\alpha_1) + n_{02}(1+\alpha_2). \end{array}\right\} \tag{l}$$

Da die Molmengen proportional den Partialdrucken sind,

$$\frac{n_i}{\Sigma n_i} = \frac{p_i}{p} \quad [\text{Gl. (10)}], \tag{m}$$

so folgt aus (l) und (m) für die Partialdrucke:

$$p_{PCl_5} = \frac{n_{01}(1-\alpha_1)p}{n_{01}(1+\alpha_1) + n_{02}(1+\alpha_2)} \tag{n}$$

oder mit $n_{02}/n_{01} = r$

$$p_{PCl_5} = \frac{(1-\alpha_1)p}{(1+\alpha_1) + r(1+\alpha_2)},$$

ebenso:

$$\left.\begin{array}{l} p_{PCl_3} = \dfrac{n_{01}p\alpha_1}{n_{01}(1+\alpha_1) + n_{02}(1+\alpha_2)} = \dfrac{\alpha_1 p}{(1+\alpha_1) + r(1+\alpha_2)}, \\ p_{SbCl_5} = \dfrac{r(1-\alpha_2)p}{(1+\alpha_1) + r(1+\alpha_2)}, \\ p_{SbCl_3} = \dfrac{r\alpha_2 p}{(1+\alpha_1) + r(1+\alpha_2)}, \\ p_{Cl_2} = \dfrac{(n_{01}\alpha_1 + n_{02}\alpha_2)p}{n_{01}(1+\alpha_1) + n_{02}(1+\alpha_2)} = \dfrac{(\alpha_1 + r\alpha_2)p}{(1+\alpha_1) + r(1+\alpha_2)}. \end{array}\right\} \tag{o}$$

Damit wird das MG Gl. (154) für PCl_5:

$$\frac{\alpha_1(\alpha_1 + r\alpha_2)p}{(1-\alpha_1)[(1+\alpha_1) + r(1+\alpha_2)]} = K_1, \tag{p}$$

und für $SbCl_5$:

$$\frac{\alpha_2(\alpha_1 + r\alpha_2)p}{(1-\alpha_2)[(1+\alpha_1) + r(1+\alpha_2)]} = K_2. \tag{q}$$

Division von (p) durch (q) ergibt:

$$\frac{\alpha_1(1-\alpha_2)}{\alpha_2(1-\alpha_1)} = \frac{K_1}{K_2},$$

umgeformt:

$$\alpha_1\alpha_2(K_2 - K_1) - \alpha_1 K_2 + \alpha_2 K_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\alpha_2} = \frac{K_1}{K_2\alpha_1} + \frac{K_2 - K_1}{K_2}; \tag{r}$$

(p) ergibt umgeformt:

$$\alpha_1^2(p + K_1) + r(p + K_1)\alpha_1\alpha_2 + rK_1\alpha_1 - rK_1\alpha_2 - K_1(1+r) = 0, \tag{s}$$

(r) und (s) stellt ein System von 2 quadratischen Gleichungen mit 2 Unbekannten α_1 und α_2 dar.

Die algebraische Lösung führt durch Einsetzen von α_2 aus (r) in (s) in unserem Fall auf eine Gleichung 3. Grades mit drei möglichen Lösungen, deren numerische Berechnung langwierig, mühsam und unübersichtlich ist. Eine graphische Auswertung ist daher in solchen Fällen bei

weitem vorteilhafter. Der Schnittpunkt der beiden durch (r) und (s) dargestellten Kurven α_2 als Funktion von α_1 im Bereich zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ stellt die für uns maßgebende Lösung dar. Denn in unserem Falle, wo es sich um eine Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf zwei ähnliche Systeme mit zwei nicht sehr verschiedenen Gleichgewichtskonstanten handelt, wird es auf die Ermittelung eines eindeutigen Lösungspaares (α_1, α_2) in der Nähe der unter (g) und (i) ermittelten Werte α_{01} und α_{02} ankommen. Wenn also nicht eine Diskussion der Einflüsse einer Variation der als Parameter aufzufassenden Größen K_1, K_2, p und r in (r) und (s) verlangt ist, wird man sich eine Aufzeichnung der ganzen durch (r) und (s) dargestellten Kurven ersparen und sich auf den Bereich in der Umgebung von α_{01} und α_{02}, also etwa zwischen 0,5 und 0,7, beschränken können.

Gleichung (r) ergibt nach Einsetzung der numerischen Werte der Parameter K_1, K_2, p und r:

$$\frac{1}{\alpha_2} = \frac{0{,}252}{0{,}338\,\alpha_1} + \frac{0{,}338 - 0{,}252}{0{,}338} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\alpha_2} = \frac{0{,}74555}{\alpha_1} + 0{,}25445\,. \tag{r'}$$

Ebenso (s):

$$\alpha_1^2 (0{,}5 + 0{,}252) + \alpha_1\alpha_2 \cdot 2 \cdot (0{,}5 + 0{,}252) + 2 \cdot 0{,}252 (\alpha_1 - \alpha_2) - 0{,}252 \cdot 3 = 0,$$

oder:

$$\alpha_1^2 + 2\alpha_1\alpha_2 + 0{,}67021\alpha_1 - 0{,}67021\alpha_2 - 1{,}00531 = 0\,. \tag{s'}$$

Wählt man zur Eingabelung etwa $\alpha_1 = 0{,}5$ und $0{,}6$, so ergibt sich

nach (r′) für $\alpha_1 = 0{,}5$, $\alpha_2 = 0{,}573$,
$\alpha_1 = 0{,}6$, $\alpha_2 = 0{,}669$;

nach (s′) für $\alpha_1 = 0{,}5$, $\alpha_2 = 1{,}273$,
$\alpha_1 = 0{,}6$, $\alpha_2 = 0{,}458$.

Die graphische Darstellung dieser Werte zeigt als Schnittpunkt der durch die Wertepaare gezogenen Geraden (lineare Interpolation) (siehe Bild 15) und damit als erste Näherung: $\alpha_1 = 0{,}57_5$, $\alpha_2 = 0{,}64_5$.

Wählt man für Ermittelung der zweiten Näherung zur engeren Eingabelung etwa $\alpha_1 = 0{,}58$, 0,57 und 0,56, so ergibt sich

nach (r′) für $\alpha_1 = 0{,}56$, $\alpha_2 = 0{,}631$, $\alpha_1 = 0{,}57$, $\alpha_2 = 0{,}640$, $\alpha_1 = 0{,}58$, $\alpha_2 = 0{,}649$;

nach (s′) für $\alpha_1 = 0{,}56$, $\alpha_2 = 0{,}703$, $\alpha_1 = 0{,}57$, $\alpha_2 = 0{,}636$, $\alpha_1 = 0{,}58$, $\alpha_2 = 0{,}572$.

Der Schnittpunkt der durch die Wertepaare gezogenen Geraden liegt (siehe Bild 16) bei:

$$\alpha_1 = 0{,}569_4; \quad \alpha_2 = 0{,}639_5\,. \tag{t}$$

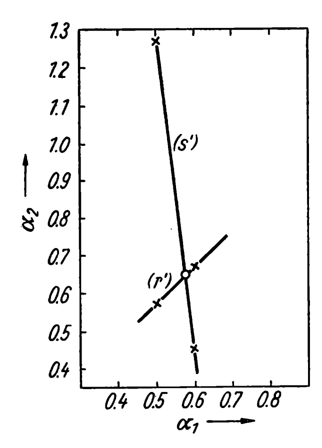


Bild 15. Graphische Lösung von zwei quadratischen Gleichungen mit zwei Unbekannten; erste Näherung

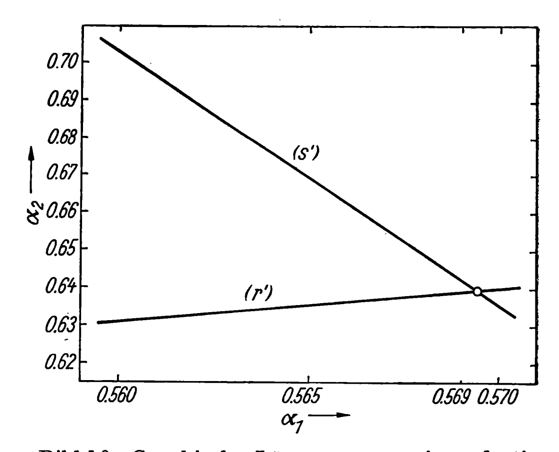


Bild 16. Graphische Lösung von zwei quadratischen Gleichungen mit zwei Unbekannten; zweite Näherung

Der Vergleich mit $\alpha_{01} = 0{,}579$ und $\alpha_{02} = 0{,}635$ [vgl. (g) und (i)] zeigt, daß sich der Dissoziationsgrad nach der Mischung für PCl_5 (mit der kleineren Dissoziationskonstanten $K_1 = 0{,}252$) erniedrigt, während er für $SbCl_5$ (mit der größeren Dissoziationskonstanten $K_2 = 0{,}338$) erhöht wird.

Die Partialdrucke in dem Gemisch findet man durch Einsetzen der numerischen Werte in (o). Es wird:

$$\left.\begin{aligned}
p_{PCl_5} &= \frac{(1-0{,}5694)\cdot 0{,}5}{1+0{,}5694+2\,(1+0{,}6395)} = \frac{0{,}2153}{4{,}8484} = \mathbf{0{,}044_4\,Atm},\\
p_{PCl_3} &= \frac{0{,}5694\cdot 0{,}5}{4{,}8484} = \mathbf{0{,}058_7\,Atm},\\
p_{SbCl_5} &= \frac{2\,(1-0{,}6395)\cdot 0{,}5}{4{,}8484} = \mathbf{0{,}074_4\,Atm},\\
p_{SbCl_3} &= \frac{2\cdot 0{,}6395\cdot 0{,}5}{4{,}8484} = \mathbf{0{,}131_9\,Atm},\\
p_{Cl_2} &= \frac{(0{,}5694+2\cdot 0{,}6395)\cdot 0{,}5}{4{,}8484} = \mathbf{0{,}190_6\,Atm},\\
&\textbf{zusammen:}\quad \mathbf{0{,}500_0\,Atm.}
\end{aligned}\right\}\quad (u)$$

Gewöhnlich ist es vorteilhaft, bevor man die numerische Auswertung der Endgleichungen [hier (r′) und (s′)] ausführt, sich durch eine analytische Kurvendiskussion über den ungefähren Verlauf dieser Funktionen Klarheit zu verschaffen, insbesondere dann, wenn mehrere Lösungen möglich sind, und wenn man einen Überblick über die Abhängigkeit der Lösungen vom Wert der Koeffizienten der Gleichungen, also der Parameter, haben will.

Ohne daß auf die hierfür maßgeblichen Vorschriften der analytischen Geometrie näher eingegangen wird, möge am vorliegenden Fall kurz die Kurvendiskussion erläutert und die daraus folgende Konstruktion der Kurven in Bild 17 aufgezeichnet werden.

(r) bzw. (r′) stellt eine gleichseitige Hyperbel dar, deren Mittelpunkt und Schnittpunkt der beiden den Koordinatenachsen parallelen Asymptoten bei

$$\alpha_{m1} = -\frac{K_1}{K_2 - K_1} = -2{,}93,$$

$$\alpha_{m2} = +\frac{K_2}{K_2 - K_1} = +3{,}93$$

liegt. Die Länge der Hauptachse ist

$$a = b = \frac{\sqrt{2K_1K_2}}{K_2 - K_1} = 4{,}80.$$

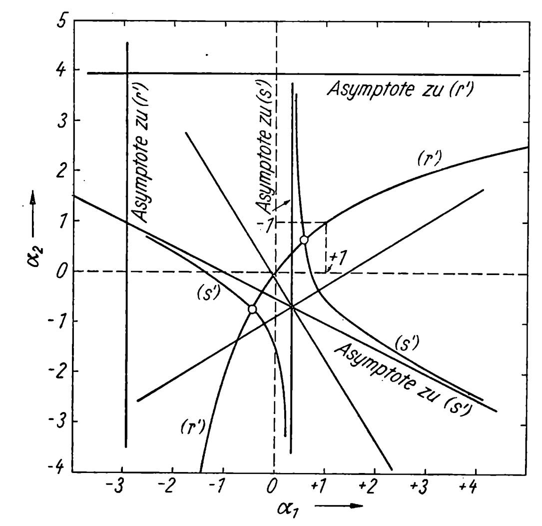


Bild 17. Analytische Kurvendiskussion eines Systems von zwei quadratischen Gleichungen mit zwei Unbekannten

Alle Kurven der Schar mit verschiedenen Parametern K_1 und K_2 gehen durch die Punkte $\alpha_1 = 0$; $\alpha_2 = 0$ und $\alpha_1 = 1$; $\alpha_2 = 1$. Der Krümmungsradius im Scheitelpunkt ist $a = 4{,}80$. Diese Angaben genügen für Übersicht und Konstruktion.

(s) bzw. (s′) stellt eine Hyperbel dar, deren Mittelpunkt und Schnittpunkt der Asymptoten bei

$$\alpha_{m1} = +\frac{K_1}{K_1 + p} = 0{,}335;\quad \alpha_{m2} = -\frac{r+2}{r}\,\frac{K_1}{K_1 + p} = -0{,}670$$

liegt. Der Winkel der Hauptachse gegen die x-Achse δ ist durch die Beziehung $\mathrm{tg}\, 2\delta = r$ bestimmt, also $\delta = 31° 45'$. Die eine Asymptote ist stets parallel zur y-Achse, die andere hat eine Steigung von $\mathrm{tg}\,\varepsilon = -1/r = -1/2$. Die Längen der Hauptachsen sind gegeben durch

$$\sqrt{\frac{(1+r)K_1 p}{(K_1+p)^2 \lambda}} \quad \text{mit} \quad \lambda = + \frac{1 \pm \sqrt{1+r^2}}{2}.$$

Der negative Wert von λ (absolut genommen) wird für die Bestimmung der Hauptachse b (Absolutwert) verwendet. Hiermit wird $a = \sqrt{\frac{1,337}{3,236}} = 0,643$ und $b = \sqrt{\frac{1,337}{1,236}} = 1,040$ und der Krümmungsradius im Scheitelpunkt $\varrho = \frac{b^2}{a} = 1,682$. Diese Angaben genügen für Übersicht und für Konstruktion. An Hand der von den Parametern r, K_1, K_2, p abhängigen Daten für die Hyperbeln kann man ohne weiteres die Änderung der Schnittpunkte der beiden Hyperbeln mit Variation der Parameter übersehen und diskutieren.

Bild 17 zeigt einen Schnittpunkt der beiden Hyperbeln in dem für unser Problem allein interessierenden quadratischen Bereich zwischen dem Koordinatenanfangspunkt und $\alpha_1, \alpha_2 = +1$. In dem gewählten relativ kleinen Maßstab der Figur kann er als erste Näherung für die Lösung dienen; seine Lage kann man zu $\alpha_1 = 0,57$; $\alpha_2 = 0,64$ ablesen. Einen zweiten Schnittpunkt, also eine zweite algebraische, aber nicht chemische Lösung des Gleichungssystems erkennt man bei $\alpha_1 = -0,45$; $\alpha_2 = -0,71$. Ein dritter Schnittpunkt findet sich, wie leicht beim Anblick der Figur einzusehen ist, als Schnittpunkt der linken Verlängerung des unteren Hyperbelzweiges von (s′) mit dem im Hinblick auf den Umfang der Figur nicht eingezeichneten linken oberen Hyperbelzweig von (r′); er liegt bei $\alpha_1 = -11,55$; $\alpha_2 = +5,25$.

Bemerkung: Die obigen Entwicklungen gelten natürlich allgemein für ein kombiniertes Gleichgewicht von zwei Systemen:

$$AC = A + C \text{ mit der Gleichgewichtskonstanten } K'_p$$

und

$$BC = B + C \text{ mit der Gleichgewichtskonstanten } K''_p$$

unter einem Gesamtdruck p und mit einem Mischungsverhältnis $\frac{[BC]_0}{[AC]_0} = r$.

Ein sowohl in der Rechnung wie in der Zeichnung und Diskussion der Kurven und ihrer Schnittpunkte besonders übersichtliches Modellbeispiel erhält man, wenn man in diesem Problem $K'_p = 1$, $K''_p = 2$, $p = 1$, $r = 2$ setzt. Lösung: $\alpha_1 = 0,70$; $\alpha_2 = 0,80$. Die übrigen Schnittpunkte liegen bei $\alpha_1 = -0,33$; $\alpha_2 = -1,03$ und bei $\alpha_1 = -6,30$; $\alpha_2 = +2,33$.

In der Praxis spielt dieses oder ein abgewandeltes Problem eine Rolle bei Oxydationen oder Sauerstoffabspaltungen, ebenso bei Hydrierungen und Dehydrierungen von Verbindungsgemischen, wenn es zur Einstellung von Gleichgewichten kommt.

Aufgabe 96

CO_2 und H_2O dissoziieren bei hohen Temperaturen in zunehmendem Maße nach den Gleichungen:

$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2 \text{ mit } K_{p1},$$

$$CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2 \text{ mit } K_{p2}.$$

Berechne den Dissoziationsgrad α_1 von H_2O und α_2 von CO_2 in einem Gemisch von gleichen Molanteilen H_2O und CO_2 bei 1 Atm Gesamtdruck und 2000° K, sowie die Zusammensetzung des Gemisches in Mol-%, wenn die Gleichgewichtskonstante der H_2O-Zersetzung bei 2000° K $K_{p1} = 2,96 \cdot 10^{-4} \mathrm{Atm}^{\frac{1}{2}}$ und des CO_2-Zerfalls $K_{p2} = 1,37 \cdot 10^{-3} \mathrm{Atm}^{\frac{1}{2}}$ ist. Der H_2O-Zerfall in OH, H und O soll hierbei unberücksichtigt bleiben.

Lösung 96. Die Behandlung des Problems erfolgt analog zu den Ausführungen bei Aufgabe 95.

Die Molmengen im Gleichgewicht sind, wenn nach Voraussetzung die Bruttomolmengen $n_{0\,H_2O} = n_{0\,CO_2} = n_0$ gleich sind:

$$\left.\begin{aligned} n_{H_2O} &= n_0(1-\alpha_1), \quad & n_{CO_2} &= n_0(1-\alpha_2), \\ n_{H_2} &= n_0\alpha_1, & n_{CO} &= n_0\alpha_2, \\ & n_{O_2} = n_0\left(\frac{\alpha_1+\alpha_2}{2}\right). \end{aligned}\right\} \quad \text{(a)}$$

Gesamtmolmenge $\sum n_i = n_0\left(1-\alpha_1+1-\alpha_2+\alpha_1+\alpha_2+\frac{\alpha_1+\alpha_2}{2}\right) = \frac{n_0}{2}(4+\alpha_1+\alpha_2)$.

Hieraus berechnen sich die Partialdrucke p_i mit der Proportion $p_i : p = n_i : \Sigma n$ wie folgt:

$$\left.\begin{aligned} p_{H_2O} &= \frac{2p(1-\alpha_1)}{4+\alpha_1+\alpha_2}, \quad & p_{H_2} &= \frac{2p\alpha_1}{4+\alpha_1+\alpha_2}, \\ p_{CO_2} &= \frac{2p(1-\alpha_2)}{4+\alpha_1+\alpha_2}, & p_{CO} &= \frac{2p\alpha_2}{4+\alpha_1+\alpha_2}, \\ & p_{O_2} = \frac{p(\alpha_1+\alpha_2)}{4+\alpha_1+\alpha_2}. \end{aligned}\right\} \quad \text{(b)}$$

Die Gleichungen des MG sind:

$$\frac{p_{H_2}p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} = K_1 \quad \text{und} \quad \frac{p_{CO}p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{CO_2}} = K_2. \quad \text{(c)}$$

Einsetzen von (b) in (c) liefert (nach Quadrieren der Gleichung):

$$\frac{\alpha_1^2(\alpha_1+\alpha_2)p}{(1-\alpha_1)^2(4+\alpha_1+\alpha_2)} = K_1^2, \quad \frac{\alpha_2^2(\alpha_1+\alpha_2)p}{(1-\alpha_2)^2(4+\alpha_1+\alpha_2)} = K_2^2. \quad \text{(d)}$$

Division der beiden Gleichungen (b) ergibt:

$$\frac{\alpha_1(1-\alpha_2)}{(1-\alpha_1)\alpha_2} = \frac{K_1}{K_2}. \quad \text{(e)}$$

Diese Gleichung lautet umgeformt:

$$\alpha_1\alpha_2(K_2-K_1) - \alpha_1K_2 + \alpha_2K_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\alpha_2} = \frac{K_1}{K_2\alpha_1} + \frac{K_2-K_1}{K_2}. \quad \text{(f)}$$

Vor der Umformung einer – z.B. der ersten – der Gleichungen (d) beachte man, daß die Konstanten K und damit auch α_1 und α_2 klein gegen eins sind ($\alpha \ll 1$). Man kann also mit guter Näherung im Nenner von (d) beim Ausmultiplizieren die in den α quadratischen und kubischen Glieder als verschwindend klein gegen die Zahl 4 weglassen, so daß der Nenner nach dem Ausmultiplizieren die Gestalt $4+\alpha_1+\alpha_2 - 4\cdot 2\alpha_1 = 4 - 7\alpha_1 + \alpha_2$ annimmt. Somit ergibt die Gleichung (d) umgeformt (mit $p = 1$):

$$\alpha_1^3 + \alpha_1^2\alpha_2 + 7K_1^2\alpha_1 - K_1^2\alpha_2 - 4K_1^2 = 0. \quad \text{(g)}$$

Gleichung (f) und (g) stellt ein System von zwei Gleichungen mit 2 Unbekannten dar, die man zweckmäßigerweise graphisch löst, indem man den Schnittpunkt der beiden durch sie dargestellten Kurven $\alpha_2 = f(\alpha_1)$ im Bereich zwischen null und eins ermittelt, analog zu Aufgabe 95, Bild 15 und 16.

Um nicht zu viele Kurvenpunkte berechnen zu müssen, geht man, wie in Aufgabe 95, von den Dissoziationsgraden der unvermischten Komponenten, α_{01} und α_{02}, aus (nullte Näherung), die man nach Gl. (164) aus folgenden Ausdrücken berechnen kann:

$$\frac{\alpha_1^{\frac{3}{2}} \cdot 1^1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha_1)(1+\alpha_1/2)} = K_1 \quad \text{oder} \quad \frac{2\alpha_1^3 p}{(1-\alpha_1)^2 (2+\alpha_1)^2} = K_1^2 . \tag{h}$$

Da mit kleinem K auch α klein gegen eins ist, kann man in erster Näherung im Nenner α gegen 1 vernachlässigen ($\alpha \ll 1$), so daß bei $p = 1$ Atm gilt: $\frac{\alpha_1^3}{2} \approx K_1^2$; also

$$\alpha_{01} \approx \sqrt[3]{2K_1^2} \quad \text{und ebenso} \quad \alpha_{02} \approx \sqrt[3]{2K_2^2} . \tag{i}$$

Einsetzen von K_1 und K_2 in (i) liefert:

$$\boldsymbol{\alpha_{01}} \approx \sqrt[3]{2 \cdot (2{,}96 \cdot 10^{-4})^2} = \mathbf{0{,}0056}; \quad \boldsymbol{\alpha_{02}} \approx \sqrt[3]{2\,(1{,}37 \cdot 10^{-3})^2} = \mathbf{0{,}0155}. \tag{k}$$

Der Vergleich mit Aufgabe 95 gibt den Hinweis, daß bei der Vermischung der Dissoziationsgrad der schwächer dissoziierenden Komponenten noch verringert, derjenige der stärker dissoziierenden Komponenten noch vergrößert wird. Für die Ermittelung der ersten Näherung wird man also versuchen, den Schnittpunkt durch Wahl von $\alpha_1 = 0{,}004$ und $0{,}005$ einzugabeln. Einsetzen in Gleichung (f) und (g) ergibt

nach (f) für

$$\alpha_1 = 4 \cdot 10^{-3}, \quad 1/\alpha_2 = \frac{0{,}296 \cdot 10^{-3}}{1{,}37 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-3}} + \frac{1{,}37 - 0{,}296}{1{,}37}, \tag{l}$$

$$\alpha_2 = 1{,}825_5 \cdot 10^{-2},$$

und ebenso für $\alpha_1 = 5 \cdot 10^{-3}$,
$\alpha_2 = 2{,}274 \cdot 10^{-2}$;

nach (g) für

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 4 \cdot 10^{-3}: 64 \cdot 10^{-9} + 16 \cdot 10^{-6} \alpha_2 + 7 \cdot (0{,}296 \quad 10^{-3})^2 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \\ &\quad - (0{,}296 \cdot 10^{-3})^2 \cdot \alpha_2 - 4\,(0{,}296 \cdot 10^{-3})^2 = 0, \\ \alpha_2 &= 1{,}784 \cdot 10^{-2}, \end{aligned} \tag{m}$$

und ebenso für $\alpha_1 = 5 \cdot 10^{-3}$,
$\alpha_2 = 0{,}8925 \cdot 10^{-2}$.

Der Schnittpunkt der durch die beiden Punktpaare (f) und (g) analog zu Bild 15 gezogenen Geraden liegt, wie die Auftragung auf Millimeterpapier zeigt, bei

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= 3{,}97 \cdot 10^{-3} \\ \alpha_2 &= 1{,}81 \cdot 10^{-2} \end{aligned}\right\} \text{(erste Näherung).} \tag{n}$$

Dieser Schnittpunkt ist also durch die gewählten Werte von $4 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-3}$ für α_1 nicht eingegabelt (intrapoliert) worden, sondern man mußte eine – allerdings kleine – Extrapolation (von $4 \cdot 10^{-3}$ nach $3{,}97 \cdot 10^{-3}$) vornehmen.

Für die zweite Näherung nimmt man also zur Eingabelung noch den Wert $\alpha_1 = 3{,}95 \cdot 10^{-3}$. Durch Einsetzen in (f) findet man $\alpha = 1{,}805 \cdot 10^{-3}$, durch Einsetzen in (g) $\alpha_2 = 1{,}849 \cdot 10^{-2}$.

Kombiniert man diese Werte für $\alpha_1 = 3{,}95 \cdot 10^{-3}$ mit den unter (l) und (m) berechneten Werten für $\alpha_1 = 4 \cdot 10^{-3}$, so hat man also für die Intrapolation der zweiten Näherung die Wertepaare:

$$\text{für (f):} \quad \left.\begin{aligned} \alpha_1 &= 3{,}95 \cdot 10^{-3}, & \alpha_2 &= 1{,}805 \cdot 10^{-2}, \\ \alpha_1 &= 4 \cdot 10^{-3}, & \alpha_2 &= 1{,}825_5 \cdot 10^{-2}; \end{aligned}\right\} \tag{o}$$

$$\text{für (g)} \quad \left.\begin{aligned} \alpha_1 &= 3{,}95 \cdot 10^{-3}, & \alpha_2 &= 1{,}849 \cdot 10^{-2}, \\ \alpha_1 &= 4 \cdot 10^{-3}, & \alpha_2 &= 1{,}784 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}\right\} \tag{p}$$

Der Schnittpunkt der hierdurch analog zu Bild 16 gezogenen Geraden liegt bei

$$\alpha_1 = 3{,}97_6 \cdot 10^{-3}, \qquad \alpha_2 = 1{,}815_4 \cdot 10^{-2}. \tag{q}$$

Somit ergibt sich für die Dissoziationsgrade in der H_2O—CO_2-Mischung bei 2000° K und $p = 1$ Atm:

$$\left.\begin{aligned} &\textbf{für } \mathbf{H_2O:} \ \alpha_1 = \mathbf{0{,}003\,98}, \\ &\textbf{für } \mathbf{CO_2:} \ \alpha_2 = \mathbf{0{,}018\,15}. \end{aligned}\right\} \tag{r}$$

Einsetzen dieser Werte für α_1 und α_2 in (b) ergibt die Partialdrucke; da $p_i/p = x_i$ den Molenbruch darstellt, erhält man für $p = 1$ Atm aus den Partialdrucken durch Multiplikation mit 100 die Mol-%.

Man hat nach (b):

$$p_{H_2O} = \frac{2(1 - 0{,}003\,98)}{4 + 0{,}003\,98 + 0{,}018\,15} = \frac{1{,}992\,04}{4{,}022\,13} = \mathbf{0{,}4953\ Atm}, \quad \textbf{also} \quad \mathbf{49{,}53\ Mol\text{-}\%\ H_2O},$$

$$p_{H_2} = \frac{2 \cdot 0{,}003\,98}{4{,}022\,13} = \mathbf{0{,}0020\ Atm}, \quad \textbf{also} \quad \mathbf{0{,}20\ Mol\text{-}\%\ H_2},$$

$$p_{CO_2} = \frac{2(1 - 0{,}018\,15)}{4{,}022\,13} = \mathbf{0{,}4882\ Atm}, \quad \textbf{also} \quad \mathbf{48{,}82\ Mol\text{-}\%\ CO_2},$$

$$p_{CO} = \frac{2 \cdot 0{,}018\,15}{4{,}022\,13} = \mathbf{0{,}0090\ Atm}, \quad \textbf{also} \quad \mathbf{0{,}90\ Mol\text{-}\%\ CO},$$

$$p_{O_2} = \frac{0{,}003\,98 + 0{,}018\,15}{4{,}022\,13} = \mathbf{0{,}0055\ Atm}, \quad \textbf{also} \quad \mathbf{0{,}55\ Mol\text{-}\%\ O_2},$$

zusammen: **1,0000 Atm, zus. 100,00 Mol-%.**

*Aufgabe 97

Die Gleichgewichtskonstante K_p für das Gleichgewicht des Zerfalls

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$

ist bei 212° C $K_p = 0{,}252$ Atm.

Man errechne hieraus K_c. Außerdem ermittle man den Dissoziationsgrad α und den Gesamtdruck p von PCl_5, wenn man $G = 9{,}65$ g PCl_5 in einem auf 212° C erhitzten geschlossenen Gefäß mit dem Volumen $V = 2{,}46$ lit verdampft.

Lösung 97. Für das obige Gleichgewicht sind die Reaktionszahlen ν_A und $\nu_B = 1$. Ebenso ist der Reaktionsindex $\Delta \Sigma \nu_i = 1 + 1 - 1 = 1$. Somit ist nach der Beziehung Gl. (154):

$$K_c = K_p / RT \quad \text{mit} \quad R = 0{,}08206 \, \frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}. \tag{a}$$

Das MG lautet nach Gl. (160) hierfür:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}[\mathrm{C}]_0 = K_c, \quad \text{worin} \quad [\mathrm{C}]_0 = \frac{G}{MV} \tag{b}$$

die Bruttomolkonzentration von PCl_5 darstellt.

Aus (b) wird:

$$\alpha^2 + \frac{K_c}{[\mathrm{C}]_0}\alpha - \frac{K_c}{[\mathrm{C}]_0} = 0 \quad \text{oder} \quad \alpha = \frac{1}{2}\left(-\frac{K_c}{[\mathrm{C}]_0} + \sqrt{\left(\frac{K_c}{[\mathrm{C}]_0}\right)^2 + \frac{4K_c}{[\mathrm{C}]_0}}\right). \tag{c}$$

p errechnet sich nach Gl. (17) zu:

$$p = (1+\alpha)\frac{G}{M}\cdot\frac{RT}{V} \quad \text{mit} \quad M_{PCl_5} = 208{,}3. \tag{d}$$

Einsetzen der Zahlenwerte in (a), (b), (c) und (d) ergibt:

$$\boldsymbol{K_c} = \frac{0{,}252}{0{,}08206\,(273+212)} = \mathbf{6{,}33\cdot10^{-3}\,mol/lit}, \tag{e}$$

$$[\mathrm{C}]_0 = \frac{9{,}65}{208{,}3\cdot2{,}46} = 1{,}884\cdot10^{-2}\,[\mathrm{mol/lit}], \tag{f}$$

$$K_c/[\mathrm{C}]_0 = 0{,}3362; \tag{g}$$

$$\boldsymbol{\alpha} = \frac{-0{,}3362 + \sqrt{0{,}1130 + 1{,}3448}}{2} = \mathbf{0{,}4356}, \tag{h}$$

$$\boldsymbol{p} = \frac{1{,}4356\cdot9{,}65\cdot0{,}08206\cdot485}{208{,}3\cdot2{,}46} = \mathbf{1{,}076\,Atm}. \tag{i}$$

*Aufgabe 98

Ein verschließbares Gefäß wird bei einem Barometerstand von $p_1 = 710$ mm Hg und bei einer Temperatur von $\vartheta_1 = 17°$C mit Phosgen, das bei dieser Temperatur praktisch undissoziiert ist, gefüllt. Erhitzt man darauf das abgeschlossene Gefäß auf $\vartheta_2 = 500°$C, so steigt der Druck auf $p_2 = 2007$ mm Hg. Es sind der Dissoziationsgrad α sowie die Gleichgewichtskonstanten K_p und K_c des Phosgenzerfalls in CO und Cl_2 bei 500°C zu berechnen.

Lösung 98. Nach der Gasgleichung [vgl. Gl. (152)] folgt für die Brutto-Molkonzentration $[\mathrm{C}]_0$ von Phosgen:

$$\frac{n_0}{V} = [\mathrm{C}]_0 = p_1/RT_1 \quad \text{mit} \quad T_1 = 273 + \vartheta_1. \tag{a}$$

Somit wird die Gasgleichung bei der Temperatur $T_2 = 273 + \vartheta_2$ wegen der Dissoziation von Phosgen, $COCl_2 = CO + Cl_2$, nach Gl. (17) mit $\varepsilon = 2$ Bruchstücken:

$$p_2 = \frac{n_0}{V}(1+\alpha)RT_2 = \frac{p_1}{RT_1}(1+\alpha)RT_2$$

oder

$$1+\alpha = \frac{p_2 T_1}{p_1 T_2}, \tag{b}$$

wobei α den Dissoziationsgrad des Phosgenzerfalls darstellt:

$$COCl_2 = CO + Cl_2.$$

Hiermit wird K_p nach Gl. (164) mit $\nu_A = \nu_B = 1$:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p_2, \tag{c}$$

und K_c nach Gl. (154) oder (160):

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p_2}{R T_2} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{p_1}{R T_1}. \tag{d}$$

In sämtlichen Ausdrücken ist mit p in Atm und $R = 0{,}08206 \frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}$ zu rechnen.

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$1 + \alpha = \frac{2007 \cdot 290}{710 \cdot 773} = 1{,}0604, \quad \boldsymbol{\alpha = 0{,}0604}; \tag{e}$$

$$\boldsymbol{K_p} = \frac{0{,}003\,648}{0{,}996\,352} \cdot \frac{2007}{760} = \mathbf{9{,}68 \cdot 10^{-3}\,Atm}; \tag{f}$$

$$\boldsymbol{K_c} = \frac{9{,}68 \cdot 10^{-3}}{0{,}08206 \cdot 773} = \mathbf{1{,}525 \cdot 10^{-4}\,mol/lit}. \tag{g}$$

***Aufgabe 99**

Ein verschließbares Gefäß von $V = 3{,}64$ lit Inhalt wird bei der Temperatur $\vartheta_1 = 20°$C und bei einem Barometerstand von $p_1 = 720$ mm Hg mit Chlorgas gefüllt. In dem Gefäß befindet sich außerdem $G = 19{,}5$ g festes Antimonpentachlorid, $SbCl_5$. Welcher Gesamtdruck p stellt sich ein, wenn man das verschlossene Gefäß auf eine Temperatur von $\vartheta_2 = 212°$C erhitzt? Bei dieser Temperatur beträgt, wie in Aufgabe 95, (e), ermittelt wurde, die Gleichgewichtskonstante des Zerfalls von $SbCl_5$ in $SbCl_3$ und Cl_2, $K_p = 0{,}338$ Atm.

Lösung 99. Für das Zersetzungsgleichgewicht

$$SbCl_5 = SbCl_3 + Cl_2, \quad \text{mit } \nu_A = \nu_B = 1$$

lautet das MG nach Gl. (154):

$$\frac{p_{SbCl_3} p_{Cl_2}}{p_{SbCl_5}} = K_p. \tag{a}$$

Für die Partialdrucke hat man auf Grund der Gasgleichung [vgl. Gl. (1), (17) und (161)] bei einem Dissoziationsgrad α:

$$\left.\begin{aligned} p_{SbCl_5} &= (1-\alpha) R T_2 [C]_0, \\ p_{SbCl_3} &= \alpha R T_2 [C]_0, \\ p_{Cl_2} &= \alpha R T_2 [C]_0 + \frac{p_1 T_2}{T_1}. \end{aligned}\right\} \tag{b}$$

Hierbei ist der Druck in Atm, $R = 0{,}08206 \frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}$ zu nehmen, und die Brutto-Molkonzentration von $SbCl_5$ wird $[C]_0 = \frac{G}{M V}$ mit $M = 299$ g mol^{-1}. Der Partialdruck von Cl_2 setzt sich zusammen aus dem Cl_2-Dissoziationsdruck von $SbCl_5$ und aus dem Cl_2-Druck der ursprünglichen Chlorfüllung p_1 des Gefäßes, der nach der Gasgleichung (1)

$$\frac{p_2 V}{T_2} = \frac{p_1 V}{T_1}, \quad \text{also} \quad p_2 = \frac{p_1 T_2}{T_1}, \quad \text{von} \quad 273 + \vartheta_1 = T_1 \quad \text{auf} \quad 273 + \vartheta_2 = T_2$$

umgerechnet werden muß.

Der Gesamtdruck p als Summe der Partialdrucke (b) wird:

$$p = (1+\alpha)\, R T_2 \frac{G}{M V} + \frac{p_1 T_2}{T_1}. \tag{c}$$

Einsetzen von (b) in (a) liefert:

$$K_p = \frac{\alpha}{1-\alpha}\left(\alpha R T_2 \frac{G}{M V} + \frac{p_1 T_2}{T_1}\right). \tag{d}$$

Auflösung von (d) nach α ergibt:

$$\alpha^2 + \alpha\left(\frac{p_1}{T_1} + \frac{K_p}{T_2}\right)\frac{M V}{G R} - \frac{K_p M V}{T_2 G R} = 0. \tag{e}$$

Die Zahlenwerte sind:

$V = 3{,}64$ lit,
$M = 299$ g mol^{-1},
$G = 19{,}5$ g,
$p_1 = 720/760$ Atm,
$T_1 = 273 + 20 = 293°$ K,
$T_2 = 273 + 212 = 485°$ K,
$K_p = 0{,}338$ Atm,
$R = 0{,}08206 \frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}$.

Hieraus folgt: (f)

$$p_1/T_1 = \frac{720}{760 \cdot 293} = 3{,}2333\ \ 10^{-3}\ \text{Atm grad}^{-1},$$

$$K_p/T_2 = \frac{0{,}338}{485} = 0{,}6969 \cdot 10^{-3}\ \text{Atm grad}^{-1},$$

$$\frac{M V}{G R} = \frac{299 \cdot 3{,}64}{19{,}5 \cdot 0{,}08206} = 680{,}16\ \text{grad Atm}^{-1}.$$

Setzt man die Zahlenwerte von (f) in die Gleichung (e) ein, so erhält man:

$$\alpha^2 + \alpha(3{,}2333 \cdot 10^{-3} + 0{,}6969 \cdot 10^{-3})\, 680{,}16 - 0{,}6969 \cdot 10^{-3} \cdot 680{,}16 = 0$$

oder:

$$\alpha^2 + 2{,}6731\alpha - 0{,}47401 = 0. \tag{g}$$

Also:

$$\alpha = \frac{-2{,}6731 + \sqrt{2{,}6731^2 + 4 \cdot 0{,}47401}}{2} = 0{,}1669. \tag{h}$$

Setzt man den gewonnenen Wert für α in (c) ein, so erhält man für den Gesamtdruck bei 212°C:

$$\mathbf{p} = 485\left(\frac{1{,}1669}{680{,}16} + 3{,}2333 \cdot 10^{-3}\right) = \mathbf{2{,}400\ Atm}$$

oder $2{,}400 \cdot 760 = \mathbf{1824\ mm\ Hg}$. (i)

Aufgabe 100

Ein Gemisch von CO und H_2 wird zur Herstellung von Methylalkohol bei 320°C und $p = 200$ Atm über einen aktivierten Zinkoxydkontakt geleitet. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

ist bei 320°C $K_p = 6{,}7 \cdot 10^{-5}$ Atm^{-2}.

Welcher Volumanteil (oder Molanteil) der ursprünglichen $CO-H_2$-Mischung wird in Methylalkohol umgewandelt, und wie groß ist der Volumanteil von Methylalkohol und der restlichen Ausgangsstoffe in der Gleichgewichtsmischung, wenn die Zusammensetzung der Ausgangsmischung

a) 60 Vol.-% CO und 40 Vol.-% H_2,

b) 33,3 Vol.-% CO und 66,7 Vol.-% H_2 (stöchiometrische Zusammensetzung),

c) 10 Vol.-% CO und 90 Vol.-% H_2

beträgt? Man vergleiche die Methylalkoholausbeuten in den drei Fällen.

Lösung 100. Der Lösungsweg ist dem in Aufgabe 90 verwendeten analog; man hat jedoch im Auge zu behalten, daß im vorliegenden Fall der Reaktionsindex nicht null, sondern $\Delta \Sigma \nu_i = 1 - (1 + 2) = -2$ ist. Es tritt also bei der Reaktion eine Verminderung der Molzahl und damit eine Volumenschrumpfung bei konstantem Druck ein, die bei der Berechnung der Molenbrüche, Konzentrationen, Partialdrucke usw. für das Massenwirkungsgesetz berücksichtigt werden muß. Wir setzen Vol.-% und Mol-%, Volumanteil und Molenbruch, wie im idealen Gaszustand identisch. Dann hat man für die ursprüngliche Gaszusammensetzung die Molenbrüche oder Volumenanteile im Falle a)

$$x_{0\,CO} = 0{,}60; \quad x_{0\,H_2} = 0{,}40. \tag{a}$$

Wird zur Einstellung des Gleichgewichts der Volum- oder Molanteil y vom CO der ursprünglichen Mischung (oder $3y$ der Gesamtmischung) in Methylalkohol umgesetzt, so werden, bezogen auf die ursprüngliche Mischung, y Volum- oder Molanteile CH_3OH gebildet, und es bleiben noch $x_{0\,CO} - y$ Volumanteile CO und $x_{0\,H_2} - 2y$ Volumanteile H_2 übrig, so daß der Gesamtvolumenanteil oder Molenbruch von $x_{0\,CO} + x_{0\,H_2} = 1$ auf $x_{0\,CO} - y + x_{0\,H_2} - 2y + y = x_{0\,CO} + x_{0\,H_2} - 2y = 1 - 2y$ zusammengeschrumpft ist. Demnach erhöhen sich in der Gleichgewichtsmischung die Volumanteile, Molenbrüche, Konzentrationen usw. im Verhältnis $1 : (1 - 2y)$, und man hat für die Molenbrüche oder Volumenanteile in der Gleichgewichtsmischung selbst:

$$x_{CO} = \frac{x_{0\,CO} - y}{1 - 2y}, \quad x_{H_2} = \frac{x_{0\,H_2} - 2y}{1 - 2y}, \quad x_{CH_3OH} = \frac{y}{1 - 2y}. \tag{b}$$

Da die Partialdrucke $p_i = x_i\,p$ sind [vgl. Gl. (10) und auch (155)], so hat man für die Partialdrucke in der Gleichgewichtsmischung:

$$p_{CO} = \frac{x_{0\,CO} - y}{1 - 2y}\,p; \quad p_{H_2} = \frac{x_{0\,H_2} - 2y}{1 - 2y}\,p; \quad p_{CH_3OH} = \frac{y}{1 - 2y}\,p, \tag{c}$$

wobei p den Gesamtdruck, im vorliegenden Fall 200 Atm, darstellt.

Das Massenwirkungsgesetz für die Methanolreaktion lautet:

$$\frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}^2} = K_p$$ bzw. nach Einsetzen von (c) und Vereinfachung:

$$\frac{y\,(1 - 2y)^2}{p^2\,(x_{0\,CO} - y)\,(x_{0\,H_2} - 2y)^2} = K_p. \tag{d}$$

Nach Ausmultiplizieren ergibt sich folgende Gleichung 3. Grades für y:

$$y^3 - y^2 + \underbrace{\frac{p^2 K_p\, x_{0\,H_2}(4\,x_{0\,CO} + x_{0\,H_2}) + 1}{4\,(p^2 K_p + 1)}}_{A}\,y - \underbrace{\frac{p^2 K_p\, x_{0\,CO}\, x_{0\,H_2}^2}{4\,(p^2 K_p + 1)}}_{B} = 0. \tag{e}$$

Die Auflösung dieser Gleichung 3. Grades erfolgt nach Einsetzen der numerischen Werte zweckmäßigerweise graphisch, indem man wie üblich die linke Seite der Gleichung (e) $= z$ setzt und die Kurve $z = f(y)$ graphisch auf Millimeterpapier aufträgt (Abszisse y, Ordinate z); der Schnittpunkt mit der Abszissenachse stellt dann die gewünschte Lösung y_0 des Ausdrucks (e) dar. Die Auflösung kann in Näherungsstufen mit beliebiger Genauigkeit erfolgen, indem man stufenweise die z-Werte in immer engerer Umgebung y_1 und y_2 auf beiden Seiten von y_0 berechnet und y_0 durch graphische oder rechnerische Intrapolation des Schnittpunktes der Kurve mit der Abszissenachse (Regula falsi) bestimmt. Da die graphische Intrapolation an Hand von Aufgabe 95 (Bild 15 und 16) ausführlich beschrieben wurde, seien hier nur die Zahlenwerte berechnet und angeführt ohne Beifügung eines entsprechenden Bildes.

Man kann auch zur Ermittelung von y von der Gleichung (d) ausgehen und durch Wahl einer geeigneten Anzahl von y-Werten graphisch durch Auftragen der Differenz der linken und der rechten Seite von (d) die Stelle y_0 als Lösung ermitteln, bei der die Differenz Null wird. Die Zweckmäßigkeit des einen oder anderen Verfahrens richtet sich nach der Art der numerischen Werte.

Wir wählen das erstbeschriebene Verfahren.

Fall a) Einsetzen der Zahlenwerte ergibt mit

$$p = 200\ \text{Atm},\ K_p = 6{,}7 \cdot 10^{-5}\ \text{Atm}^{-2},\ x_{0\,CO} = 0{,}60,\ x_{0\,H_2} = 0{,}40:$$

$$p^2 K_p = 200 \cdot 200 \cdot 6{,}7 \cdot 10^{-5} = 2{,}68,$$

$$4(p^2 K_p + 1) = 4(2{,}68 + 1) = 14{,}72,$$

$$p^2 K_p\, x_{0\,CO}\, x_{0\,H_2}^2 = 2{,}68 \cdot 0{,}60 \cdot 0{,}40 \cdot 0{,}40 = 0{,}2573,$$

$$p^2 K_p\, x_{0\,H_2}(4 x_{0\,CO} + x_{0\,H_2}) + 1 = 2{,}68 \cdot 0{,}40(4 \cdot 0{,}60 + 0{,}40) + 1 = 4{,}0016.$$

Somit wird der Faktor A von y in (e):

$$A = \frac{4{,}0016}{14{,}72} = 0{,}27185$$

und das Glied B:

$$B = \frac{0{,}2573}{14{,}72} = 0{,}017480.$$

Gleichung (e) lautet hiermit:

$$y^3 - y^2 + 27{,}185 \cdot 10^{-2} y - 1{,}7480 \cdot 10^{-2} = 0. \qquad \text{(f)}$$

Ein Blick auf (d) zeigt, daß ein brauchbarer, positiver Wert von y nur zwischen 0 und $x_{0\,H_2}/2 = 0{,}20$ liegen kann, da sonst $x_{0\,H_2} - 2y$ und damit der Molenbruch von H_2 negativ werden würde.

Für $y = 0$ wird die rechte Seite von (f), $z = -1{,}7480 \cdot 10^{-2}$;

$$y = 0{,}1 \qquad z = +0{,}0705 \cdot 10^{-2};$$
$$y = 0{,}2 \qquad z = +0{,}4880 \cdot 10^{-2}.$$

Graphische Auftragung dieser Werte zeigt, daß $z = 0$ wird für einen y-Wert zwischen 0,09 und 0,1. Auch die Regula falsi ergibt:

$$\left.\begin{aligned} y = y_1 - (y_2 - y_1)\frac{f(y_1)}{f(y_2) - f(y_1)} &= 0 - \frac{(0{,}1 - 0)(-1{,}7480 \cdot 10^{-2})}{0{,}0707 \cdot 10^{-2} - (-1{,}7480 \cdot 10^{-2})} \\ &= \frac{0{,}17480}{1{,}8185} = 0{,}096. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(g)}$$

Man gabelt die Nullstelle somit enger ein durch Hinzunahme des z-Wertes für $y = 0{,}09$, $z = -0{,}0385 \cdot 10^{-2}$. Graphische Auftragung oder Berechnung nach der Regula falsi (g) ergibt $z = 0$ für einen y-Wert zwischen 0,093 und 0,094 (0,0935). Noch engere Eingabelung erfolgt durch Hinzunahme der z-Werte für $y = 0{,}093$ und 0,094. (f) ergibt

für

$$y = 0{,}093 \qquad z = -0{,}00422 \cdot 10^{-2};$$
$$y = 0{,}094 \qquad z = +0{,}00600 \cdot 10^{-2}.$$

Mit diesen Werten ergibt schließlich die graphische Auftragung oder die Regula falsi

$$z = 0 \quad \text{für} \quad y = 0{,}0934. \tag{h}$$

Somit werden von der Ausgangsmischung mit 60 Vol.-% CO und 40 Vol.-% H_2

9,34 Vol.-% CO oder $3 \cdot 9{,}34 =$ **28,02 Vol.-% der Gesamtmischung**

zur Einstellung des Gleichgewichts umgesetzt.

Die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung ist nach (b):

$$\left.\begin{aligned} x_{CO} &= \frac{0{,}60 - 0{,}0934}{1 - 2 \cdot 0{,}0934} = \frac{0{,}5066}{0{,}8132} = \mathbf{0{,}6230} \quad \text{oder} \quad \mathbf{62{,}30\ Vol.\text{-}\%\ CO}, \\ x_{H_2} &= \frac{0{,}40 - 2 \cdot 0{,}0934}{0{,}8132} = \mathbf{0{,}2622} \quad \text{oder} \quad \mathbf{26{,}22\ Vol.\text{-}\%\ H_2}, \\ x_{CH_3OH} &= \frac{0{,}0934}{0{,}8132} = \mathbf{0{,}1148} \quad \text{oder} \quad \mathbf{11{,}48\ Vol.\text{-}\%\ Methylalkohol.} \end{aligned}\right\} \tag{i}$$

Fall b) Die Berechnung mit $x_{0CO} = 0{,}333 = 1/3$, $x_{0H_2} = 0{,}667 = 2/3$, die genau wie im Fall a) ausgeführt wird, ergibt für y die Bestimmungsgleichung:

$$y^3 - y^2 + 31{,}07 \cdot 10^{-2} y - 2{,}696 \cdot 10^{-2} = 0. \tag{k}$$

Im Hinblick auf die Gleichung (d) muß y zwischen 0 und 1/3 liegen, damit sämtliche Molenbrüche positiv bleiben. Eingabelung in einzelnen Näherungsstufen, analog der für den Fall a) durchgeführten, liefert den Wert $\mathbf{y = 0{,}143_6}$. Es werden also **$14{,}3_6$ Vol.-% CO** der Ausgangsmischung oder $3 \cdot 14{,}3_6 =$ **$43{,}0_8$ Vol.-% der Gesamtmischung** umgesetzt.

Die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung ist nach (b):

$$\left.\begin{aligned} x_{CO} &= \frac{0{,}3333 - 0{,}1436}{1 - 2 \cdot 0{,}1436} = \mathbf{0{,}2662} \quad \text{oder} \quad \mathbf{26{,}62\ Vol.\text{-}\%\ CO}, \\ x_{H_2} &= \frac{0{,}6667 - 2 \cdot 0{,}1436}{1 - 2 \cdot 0{,}1436} = 2 \cdot x_{CO} = \mathbf{0{,}5324} \quad \text{oder} \quad \mathbf{53{,}24\ Vol.\text{-}\%\ H_2}, \\ x_{CH_3OH} &= \frac{0{,}1436}{1 - 2 \cdot 0{,}1436} = \mathbf{0{,}2014} \quad \text{oder} \quad \mathbf{20{,}14\ Vol.\text{-}\%\ CH_3OH}. \end{aligned}\right\} \tag{l}$$

Fall c) Mit $x_{0CO} = 0{,}10$ und $x_{0H_2} = 0{,}90$ erhält man wie im Fall a) für y eine Bestimmungsgleichung:

$$y^3 - y^2 + 28{,}095 \cdot 10^{-2} y - 1{,}4747 \cdot 10^{-2} = 0. \tag{m}$$

Im Hinblick auf (d) muß y zwischen 0 und 0,1 liegen, damit sämtliche Molenbrüche positiv bleiben. Eingabelung in einzelnen Näherungsstufen führt hier zum Wert von $\mathbf{y = 0\ 0678}$. Es werden also **6,78 Vol.-% CO** der Ausgangsmischung oder $3 \cdot 6{,}78$ = **20,34 Vol.-% der Gesamtmischung** umgesetzt.

Die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung ist nach (b):

$$\left.\begin{aligned} x_{CO} &= \frac{0{,}1 - 0{,}0678}{1 - 2 \cdot 0{,}0678} = \mathbf{0{,}0373} \quad \text{oder} \quad \mathbf{3{,}73\ Vol.\text{-}\%\ CO}, \\ x_{H_2} &= \frac{0{,}9 - 2 \cdot 0{,}0678}{1 - 2 \cdot 0{,}0678} = \mathbf{0{,}8842} \quad \text{oder} \quad \mathbf{88{,}42\ Vol.\text{-}\%\ H_2}, \\ x_{CH_3OH} &= \frac{0{,}0678}{1 - 2 \cdot 0{,}0678} = \mathbf{0{,}0785} \quad \text{oder} \quad \mathbf{7{,}85\ Vol.\text{-}\%\ CH_3OH}. \end{aligned}\right\} \tag{n}$$

Vergleicht man die Ausbeute an umgesetztem CO bzw. die Vol.-% Methylalkohol in der Gleichgewichtsmischung und fügt noch die trivialen Werte $y = 0$ für $x_{0\,CO} = 0{,}0$ und 1,0 hinzu, so zeigt die Auftragung der y-Werte, d. h. von Vol.-% CH_3OH gegen Vol.-% CO in der Ausgangsmischung, daß ein Maximum von y oder der Ausbeute an Methylalkohol dann gewonnen wird, wenn die Ausgangsmischung gerade die stöchiometrische Zusammensetzung der Umsatzgleichung besitzt.

Bemerkung: In den Lehrbüchern (vgl. z. B. *Eucken-Jakob*, Der Chemieingenieur, Bd. III_1 S. 10) wird gezeigt, daß der Molenbruch des sich bildenden Endproduktes im Gleichgewicht stets dann ein Maximum erreicht, wenn das Ausgangsgemisch die stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Die Beurteilung der maximalen Ausbeute einer Reaktion nach diesem Gesichtspunkt ist stets dann maßgebend, wenn keiner der Ausgangsstoffe vor einem anderen durch einen größeren wirtschaftlichen Wert besonders ausgezeichnet ist. Für den Fall, daß ein Ausgangsstoff erheblich wertvoller ist als die übrigen, so wird man die Ausbeute nach dem Umsatz des wertvollen Ausgangsstoffes beurteilen. Diesen kann man nach dem Massenwirkungsgesetz bekanntlich dadurch erhöhen, daß man die anderen (weniger wertvollen) Ausgangsstoffe in großem Überschuß beimischt, z. B. O_2 bei der Reaktion $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$, durch Überleiten eines SO_2-Luftgemisches über einen geeigneten Kontakt; bei dieser Reaktion wird man die Ausbeute nach dem Umsatz an SO_2 beurteilen. In welchem Ausmaß es zweckmäßig ist, einzelne Komponenten im Überschuß beizumischen und gegebenenfalls nach der Reaktion wieder im Kreislauf dem Ausgangsgemisch guzuleiten, ist eine wirtschaftliche Kalkulationsfrage, bei welcher der erhöhte Durchsatz des Gasgemischs und damit die Erhöhung der Rohrquerschnitte, Heizkapazität usw. eine wesentliche Rolle spielt; vgl. auch Bemerkung zur Aufgabe 103.

*Aufgabe 101

Zur Herstellung von Schwefeltrioxyd, SO_3, nach dem Kontaktverfahren aus Schwefeldioxyd, SO_2, und Sauerstoff wird ein Gemisch von SO_2 und O_2 in stöchiometrischer Zusammensetzung (66,7 Vol.-% SO_2, 33,3 Vol.-% O_2) durch einen mit einem Eisenoxydkontakt gefüllten und auf 600° C geheizten Reaktionsofen geleitet. Die Volumgeschwindigkeit des in den Reaktionsofen eintretenden Gemisches beträgt $\dot{V}_a = 6{,}54$ lit/h, die Temperatur $\vartheta = 18°$ C, der Druck $p = 1$ Atm. Im Reaktionsofen stellt sich das für 600° C maßgebende Gleichgewicht ein. Das Gleichgewichtsgemisch wird so schnell (mit Hilfe einer Kapillare) aus dem Reaktionsofen durch eine angesäuerte $BaCl_2$-Lösung geleitet, daß das Gleichgewicht nicht mehr verändert werden kann. Es wird festgestellt, daß sich in $2^1/_2$ Stunden $G = 81{,}3$ g $BaSO_4$ niederschlägt. Wie groß ist die SO_3-Ausbeute $\eta = \frac{[SO_3]}{[SO_2]}$, bezogen auf das eingebrachte SO_2, und wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K_p der Reaktion $SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2 = SO_3$?

Lösung 101. Aus den gegebenen Daten läßt sich der Bruchteil an umgesetztem SO_2, also die Ausbeute η berechnen. Man hat:

$$p = 1\,\text{Atm}, \qquad R = 0{,}08206\,\frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}},$$
$$T = 273 + 18 = 291°\,\text{K}, \qquad G = 81{,}3\,\text{g},$$
$$M_{BaSO_4} = 233{,}4\,\text{g mol}^{-1},$$
$$x_{0\,SO_2} = 0{,}667 = 2/3, \qquad x_{0\,O_2} = 0{,}333 = 1/3;$$

das Gesamtvolumen des in den Reaktionsofen eintretenden Gasgemisches ist $V_a = \dot{V}_a t$ $= 6{,}54 \cdot 2{,}5$ lit, der Partialdruck $p_{SO_2} = p\, x_{0\,SO_2} = 1 \cdot 2/3$ Atm. (a)

Nach der Gasgleichung (2) hat man für die Gesamtmolmenge an zugeführtem SO_2, n_{SO_2}:

$$p_{SO_2} V_a = n_{SO_2} RT = p\, x_{0\,SO_2} \dot{V}_a t; \qquad n_{SO_2} = \frac{p\, x_{0\,SO_2} \dot{V}_a t}{R\,T} \tag{b}$$

und für die Gesamtmolmenge an umgesetztem SO_2, also entstandenem SO_3, n_{SO_3}:

$$n_{SO_3} = \frac{G}{M_{BaSO_4}}. \tag{c}$$

Somit hat man für die Ausbeute $\eta = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}}$:

$$\eta = \frac{G\,R\,T}{M_{BaSO_4}\,p\,x_{0\,SO_2}\,\dot{V}_a\,t} = \frac{81{,}3 \cdot 0{,}08206 \cdot 291 \cdot 3}{233{,}4 \cdot 1 \cdot 6{,}54 \cdot 2{,}5 \cdot 2} = \mathbf{0{,}763} \quad \text{oder} \quad \mathbf{76{,}3\,\%}. \tag{d}$$

Da die Ausbeute η den Bruchteil des umgesetzten SO_2 darstellt, so ist der Molenbruch des umgesetzten SO_2, bzw. neugebildeten $SO_3 = \eta\, x_{0\,SO_2}$, der Molenbruch des übriggebliebenen $SO_2 = x_{0\,SO_2}(1-\eta)$ und der Molenbruch des übriggebliebenen Sauerstoffs $x_{0\,O_2} - x_{0\,SO_2}\,\eta/2$, alles bezogen auf die Molzahl der ursprünglichen SO_2—O_2-Mischung ($x_{0SO_2} + x_{0O_2} = 1$). Durch die Reaktion $SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2 = SO_3$ erfolgt eine Verminderung der Molzahl und Volumenschrumpfung im Verhältnis

$$[x_{0\,SO_2}(1-\eta) + x_{0\,O_2} - x_{0\,SO_2}\,\eta/2 + \eta\, x_{0\,SO_2}] : (x_{0\,SO_2} + x_{0\,O_2})$$

oder $(1 - x_{0\,SO_2}\,\eta/2) : 1$; die Molenbrüche in der Gleichgewichtsmischung nehmen daher folgende Form an:

$$x_{SO_3} = \frac{x_{0\,SO_2}\,\eta}{1 - x_{0\,SO_2}\,\eta/2}, \quad x_{O_2} = \frac{x_{0\,O_2} - x_{0\,SO_2}\,\eta/2}{1 - x_{0\,SO_2}\,\eta/2}, \quad x_{SO_2} = \frac{x_{0\,SO_2}(1-\eta)}{1 - x_{0\,SO_2}\,\eta/2}. \tag{e}$$

Das MG lautet nach Gl. (155) mit $\Delta \Sigma \nu_i = 1 - (1 + 1/2) = -1/2$:

$$\frac{x_{SO_3}}{x_{SO_2}\sqrt{x_{O_2}}\,\sqrt{p}} = K_p. \tag{f}$$

Einsetzen der Ausdrücke (e) in (f) ergibt nach Kürzen und Dividieren durch $x_{0\,SO_2}$:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\eta}{1-\eta} \cdot \frac{\sqrt{1/x_{0\,SO_2} - \eta/2}}{\sqrt{x_{0\,O_2}/x_{0\,SO_2} - \eta/2} \cdot \sqrt{p}} \\ &= \boldsymbol{K_p} = \frac{0{,}763}{1 - 0{,}763} \cdot \frac{\sqrt{3 - 0{,}763}}{\sqrt{1 - 0{,}763}\,\sqrt{1}} = \mathbf{9{,}89\,Atm^{-\frac{1}{2}}\ bei\ 600°\,C}. \end{aligned}\right\} \tag{g}$$

Aufgabe 102

Für das Gleichgewicht: $SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2 = SO_3$ ist die Gleichgewichtskonstante $K_p = 9{,}89\ Atm^{-1/2}$ bei 600°C, vgl. Aufgabe 101.

a) Wie groß ist die Ausbeute an SO_3, $\eta = \frac{[SO_3]}{[SO_2]}$, bezogen auf das zugeführte SO_2, wenn man ein Röstgas von der Zusammensetzung 84,85 Vol.-% N_2, 10,10 Vol.-% SO_2 und 5,05 Vol.-% O_2 bei 600°C und 1 Atm Druck über einen Eisenoxydkontakt leitet mit einer so großen Verweilzeit, daß sich Gleichgewicht einstellt?

b) Wie ändert sich die Ausbeute, wenn man das Röstgas vor der Reaktion mit dem vierfachen Volumen Luft vermischt? Sauerstoffgehalt der Luft = 20,9 Vol.-%.

L ö s u n g 102. Die Ausbeute η, die den Bruchteil des umgesetzten SO_2 darstellt, hängt von der Größe der Molenbrüche der Reaktionsteilnehmer in der Gleichgewichts-

mischung und von der Gleichgewichtskonstanten K_p nach dem MG der Gl. (155) ab. Die für die Lösung maßgebenden Beziehungen sind in Aufgabe 101 unter (e), (f) und (g) auseinandergesetzt. Es spielt dabei keine Rolle, daß in der vorliegenden Aufgabe die Gasmischung durch N_2 verdünnt ist; denn die Volumenschrumpfung und Molzahlverminderung erfolgt hier im Verhältnis $[x_{0\,SO_2}(1-\eta) + x_{0\,O_2} - x_{0\,SO_2}\eta/2 + \eta\, x_{0\,SO_2} + x_{0\,N_2}] : (x_{0\,SO_2} + x_{0\,O_2} + x_{0\,N_2})$ oder mit $x_{0\,SO_2} + x_{0\,O_2} + x_{0\,N_2} = 1$ im Verhältnis $(1 - x_{0\,SO_2}\eta/2) : 1$ wie in Aufgabe 101. Somit behalten die Molenbrüche (e) und damit auch die Ausdrücke (f) und (g) der Aufgabe 101 für das vorliegende Problem ihre Form bei. Gleichung (g) gibt wieder eine für die Berechnung von η verwendbare Bestimmungsgleichung.

Fall a) Setzt man in Gleichung (g) $x_{0\,O_2} = 5{,}05/100$, $x_{0\,SO_2} = 10{,}10/100 = 2x_{O_2}$, $p = 1$ Atm und $K_p = 9{,}89\ \text{Atm}^{-1/2}$, so erhält man

$$\frac{\eta}{1-\eta}\,\frac{\sqrt{1/x_{0\,O_2} - \eta}}{\sqrt{1-\eta}} = K_p \quad \text{oder} \quad \frac{\eta^2}{(1-\eta)^3}\left(\frac{100}{5{,}05} - \eta\right) = 9{,}89^2 \tag{a}$$

und schließlich:

$$\frac{\eta^2}{(1-\eta)^3}(19{,}802 - \eta) - 97{,}812 = 0 \tag{b}$$

als Bestimmungsgleichung für η. Diese Gleichung 3. Grades löst man zweckmäßigerweise graphisch oder mit stufenweiser Näherung und Intrapolation nach der Regula falsi, indem man die linke Seite gleich y setzt und durch beliebig enge Wahl von η-Werten zwischen 0 und 1 den Schnittpunkt der Kurve y als Funktion von η mit der Abszisse $y = 0$ ermittelt. Rohe Abschätzung zeigt, daß η zwischen 0,55 und 0,6 liegen muß. Man hat für:

$$\eta_1 = 0{,}55 \qquad y_1 = -33{,}902,$$
$$\eta_2 = 0{,}60 \qquad y_2 = +10{,}198.$$

Graphische Ermittelung des Schnittpunktes der Verbindungslinie dieser beiden Kurvenpunkte mit der Nullinie ergibt als nächste Näherung $\eta \approx 0{,}588$. Auch die Regula falsi [vgl. Aufgabe 100, (g)] ergibt:

$$\eta = 0{,}55 - (0{,}60 - 0{,}55)\cdot\frac{(-33{,}902)}{10{,}198 - (-33{,}902)} = 0{,}588_5.$$

Zur Gewinnung einer zweiten Näherung nimmt man noch den Punkt $\eta_3 = 0{,}59$ hinzu und findet durch Einsetzen in (b) das zugehörige $y_3 = -0{,}78$. Graphische Intrapolation oder Regula falsi zwischen $\eta_2 = 0{,}60$ und $\eta_3 = 0{,}59$ ergibt mit genügender Genauigkeit im Falle a):

$$\boldsymbol{\eta = 0{,}5907 \quad \text{oder} \quad 59{,}07\,\%\ \text{als Ausbeute für}\ SO_3.} \tag{c}$$

Fall b) Hier ist zu berücksichtigen, daß der Sauerstoffgehalt der Luft 20,9 Vol.-% beträgt. Die Zusammensetzung des mit dem 4fachen Volumen Luft vermischten Röstgases gewinnt man mit einer Mischungsformel nach der Art der Mengengleichungen; vgl. Gl. (64) und (65):

$$x_{0\,m}(V_1 + V_2) = x_{01}V_1 + x_{02}V_2. \tag{d}$$

Für O_2 gilt somit: $x_{0\,O_2}(1 + 4) = 5{,}05 \cdot 1 + 20{,}9 \cdot 4$, also $x_{0\,O_2} = 17{,}73$ Vol.-% oder 0,1773;

für SO_2 gilt $x_{0\,SO_2}(1 + 4) = 10{,}10 \cdot 1$, also $x_{0\,SO_2} = 2{,}02$ Vol.-% oder 0,0202. (e)

Da $1/x_{0\,SO_2} = 1/0{,}0202 = 49{,}505$ und $x_{0\,O_2}/x_{0\,SO_2} = 0{,}1773/0{,}0202 = 8{,}777$ ist, erhält man durch Einsetzen in (g) der Aufgabe 101 und Quadrieren:

$$\frac{\eta^2}{(1-\eta)^2}\,\frac{(49{,}505-\eta/2)}{(8{,}777-\eta/2)} - 97{,}812 = 0\,(=y)\,. \tag{f}$$

Auch diese Gleichung 3. Grades löst man zweckmäßigerweise graphisch analog wie im Falle a).

Eine rohe Abschätzung zeigt, daß η in der Gegend von 0,8 liegt; für $\eta_1 = 0{,}80$ wird $y_1 = -4{,}023$ [durch Einsetzen in (f)]; für $\eta_2 = 0{,}85$ wird $y_2 = +91$, so daß man durch Intrapolation einen ersten Näherungswert von $\eta \approx 0{,}802$ erhält. Nimmt man nun zur Eingabelung noch $\eta_3 = 0{,}804$, so wird das zugehörige $y_3 = +0{,}845$; bei Kombination mit η_1 erhält man durch Intrapolation mit genügender Genauigkeit **$\eta = 0{,}8033$ oder 80,33% als Ausbeute an SO_3 im Falle b).** Der Zusatz des 4fachen Luftvolumens zum Röstgas bewirkte also eine Erhöhung der SO_3-Ausbeute von 59,07% auf 80,33%, bezogen auf das zugeführte SO_2.

*Aufgabe 103

Für das Gleichgewicht: $SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2 = SO_3$ wurde die Gleichgewichtskonstante K_p bei 600°C zu $K_p = 9{,}89$ Atm$^{-1/2}$ ermittelt. Wie ist die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches nach Verlassen des Kontaktreaktionsofens, wenn man in den Ofen reines SO_3 bei 600°C und 710 mm Hg Druck einleitet?

Lösung 103. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß die Gleichgewichtskonstante der Zerfallsreaktion $SO_3 = SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$, $K'_p = 1/K_p = 1/9{,}89$ Atm$^{1/2}$ sein. Aus Gl. (164) läßt sich der Dissoziationsgrad α von SO_3 und mit ihm durch Berechnung der Molenbrüche $x_i = p_i/p$ die Zusammensetzung nach Gl. (161) berechnen.

In Gl. (164) ist $\nu_A = \nu_{SO_2} = 1$, $\nu_B = \nu_{O_2} = 1/2$, $p = 710/760$ Atm.

Einsetzen und Quadrieren ergibt:

$$\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2}\cdot\frac{1}{2}\cdot\left(\frac{710}{760}\cdot\frac{1}{1+\alpha/2}\right) = \frac{1}{9{,}89^2} \quad\text{oder}\quad \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} = \frac{760}{710\cdot 9{,}89^2}$$

oder schließlich:

$$\frac{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}{\alpha^3} - 91{,}378 = 0\,(=y)\,. \tag{a}$$

Diese Gleichung 3. Grades löst man zweckmäßigerweise graphisch, indem man die linke Seite $= y$ setzt und durch Intrapolation zwischen beliebig eng wählbaren numerischen Werten für α zwischen 0 und 1 dasjenige α ermittelt, für das $y = 0$ wird.

Eine rohe Abschätzung zeigt, daß α zwischen 0,25 und 0,20 liegen muß. Für $\alpha_1 = 0{,}25$ ergibt sich für y_1 nach (a): $y_1 = -10{,}4$, für $\alpha_2 = 0{,}20$ ergibt sich $y_2 = +84{,}6$. Graphische Intrapolation durch Bestimmung des Schnittpunktes der Verbindungslinie der beiden Koordinatenpunkte (α_1, y_1) und (α_2, y_2) mit der Abszisse $(y = 0)$ vermittelt einen ersten Näherungswert $\alpha \approx 0{,}245$. Nimmt man zur weiteren Eingabelung von α noch $\alpha_3 = 0{,}240$ und $\alpha_4 = 0{,}245$, so wird durch Einsetzen in (a):

$$\text{für } \alpha_3 = 0{,}240 \qquad y_3 = +2{,}215\,,$$
$$\text{für } \alpha_4 = 0{,}245 \qquad y_4 = -4{,}362\,.$$

Graphische Intrapolation gibt mit genügender Näherung $\alpha = 0{,}2417$. Auch die Regula falsi [vgl. Aufgabe 100, (g)] liefert:

$$\alpha = 0{,}240 - (0{,}245 - 0{,}240) \cdot \frac{(+2{,}215)}{(-4{,}362 - 2{,}215)} = 0{,}241\,69\,.$$

Somit ist der Dissoziationsgrad von SO_3 unter den gegebenen Bedingungen

$$\alpha_{SO_3} = 0{,}2417 \quad \text{oder} \quad 24{,}17\,\%\,. \tag{b}$$

Nach Gl. (161) ergibt sich für die Molenbrüche:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{x_{SO_3}} &= p_{SO_3}/p = \frac{1-\alpha}{1+\alpha/2} = \frac{1-0{,}2417}{1+0{,}120\,85} = \mathbf{0{,}6766} \quad \textbf{oder} \quad \textbf{67,66 Vol.-\%;} \\ \boldsymbol{x_{SO_2}} &= p_{SO_2}/p = \frac{\alpha}{1+\alpha/2} = \frac{0{,}2417}{1+0{,}120\,85} = \mathbf{0{,}2156} \quad \textbf{oder} \quad \textbf{21,56 Vol.-\%;} \\ \boldsymbol{x_{O_2}} &= p_{O_2}/p = \frac{\alpha/2}{1+\alpha/2} = \frac{0{,}2417}{2+0{,}2417} = \mathbf{0{,}1078} \quad \textbf{oder} \quad \textbf{10,78 Vol.-\%} \end{aligned}\right\} \tag{c}$$

in der Gleichgewichtsmischung.

Bemerkung zu den Aufgaben 101, 102 und 103 (vgl. auch die Bemerkung zur Aufgabe 100). Die Reaktion $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$ mit dem Reaktionsindex $\Delta \Sigma \nu_i = 1 - (1 + 1/2) = -1/2$ geht unter Volumschrumpfung, die Rückreaktion unter Volumausweitung vonstatten. Dies ist bei der Berechnung der Molenbrüche, Konzentrationen, Partialdrucke für das Massenwirkungsgesetz zu berücksichtigen [vgl. Aufgabe 101, (e); Aufgabe 100, (c)]. Die Nichtbeachtung dieser Tatsache und der damit zusammenhängenden Überlegungen führt erfahrungsgemäß oft zu Fehlberechnungen.

Die Reaktion $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$ ist ein typischer Fall, bei dem man die Ausbeute an SO_3 auf den zugeführten wertvolleren Stoff, das SO_2, bezieht, da die beigemengte Luft kostenmäßig keine Rolle spielt; die Ausbeute ist also hier gegeben durch den Bruchteil an umgesetztem SO_2, $\eta = [SO_3]\,[SO_2]$. Bei einem eindeutigen Reaktionsverlauf, wie im vorliegenden Fall, kann man für die Ausbeute bei einem chemischen Prozeß (chemischer Wirkungsgrad) auch schreiben:

$$\eta = \frac{\dot{V}_a c_{ia} - \dot{V}_e c_{ie}}{\dot{V}_a c_{ia}}, \tag{d}$$

wenn $\dot{V}_a$ die Volumgeschwindigkeit des in den Reaktionsofen eintretenden Anfangsgemisches, c_{ia} die Molkonzentration der Komponente X_i im Anfangsgemisch, bzw. $\dot{V}_e$ und c_{ie} Volumgeschwindigkeit und Molkonzentration im Endgemisch, das den Reaktionsofen verläßt, bedeutet. Das Produkt $\dot{V}_a c_{ia}$ stellt die in der Zeiteinheit durchgesetzte Menge X_i oder den Durchsatz[1]) der Komponente X_i, die Differenz $\dot{V}_a c_{ia} - \dot{V}_e c_{ie}$ die in der Zeiteinheit im Ofen umgesetzte Menge an X_i oder die Leistung[1]) der Anlage dar. Nach (d) gilt die wichtige Beziehung:

$$\text{Leistung} = \text{Ausbeute} \cdot \text{Durchsatz}. \tag{e}$$

Leistung · Betriebsdauer ergibt die gesamte in einer Anlage produzierte Menge eines Stoffes und bestimmt den auf das Produkt bezogenen Anteil an den fixen Kosten, also an den Anlage- und Produktionskosten, die im Gegensatz zu den Betriebskosten unabhängig davon anfallen, ob die Anlage im Betrieb ist oder nicht.

Somit sind Betriebsdauer, Ausbeute und Durchsatz für die Kalkulation wichtige Faktoren. Sehr oft ist es vorteilhaft, unter geringer Einbuße an Ausbeute eine erhebliche Steigerung des Durchsatzes, und damit nach (e) der Leistung, anzustreben, wobei der nicht umgesetzte Teil des

---

[1]) In der Praxis wird zumeist Durchsatz und Leistung nicht auf den ganzen Reaktionsraum V_R, sondern auf die Volumeneinheit des Reaktionsraumes oder des Katalysatorvolumens bezogen, also Durchsatz $= \dot{V}_a c_{ia}/V_R$
und Leistung (in diesem Fall auch Raum-Zeit-Ausbeute genannt) $= \dfrac{\dot{V}_a c_{ia} - \dot{V}_e c_{ie}}{V_R}$.

Reaktionsgemisches nach Abscheidung des Reaktionsproduktes dem Reaktionsofen wieder im Kreislauf zugeführt wird, z.B. bei der Ammoniaksynthese und bei katalytischen Hydrierungen (Treibstoffsynthesen).

Aufgabe 102 zeigt den Einfluß einer Komponente (Luft) im Überschuß auf die Erhöhung der Ausbeute gemäß (g) der Aufgabe 101. An Hand dieses Beispiels sei darauf hingewiesen, daß eine beliebige Erhöhung des Überschusses einer Komponente im allgemeinen nicht zu einer beliebigen asymptotischen Annäherung der Ausbeute an den Grenzwert 1, sondern zu einem kleineren Grenzwert führt, der im wesentlichen durch den Reaktionsindex bestimmt wird. Der Ausdruck (g) der Aufgabe 101 geht nämlich bei immer stärkerer Vermehrung des O_2-Überschusses (in reiner Form oder in der Luftmischung) und somit bei asymptotischer Näherung von $x_{0\,SO_2}$ an den Grenzwert 0 über in:

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{x_{0\,SO_2}\to 0} \frac{\eta}{1-\eta}\cdot\frac{\sqrt{1/x_{0\,SO_2}-\eta/2}}{\sqrt{x_{0\,O_2}/x_{0\,SO_2}-\eta/2}\cdot\sqrt{p}} = \frac{\eta}{1-\eta}\,\frac{1}{\sqrt{x_{0\,O_2}p}} = K_p \\ &\text{oder} \\ &\lim_{x_{0\,SO_2}\to 0}\eta = \frac{K_p\sqrt{x_{0\,O_2}p}}{1+K_p\sqrt{x_{0\,O_2}p}}\,. \end{aligned}\right\} \tag{f}$$

Unter den Bedingungen der Aufgabe 102: $p = 1$ Atm, $K_p = 9{,}89$ Atm$^{-1/2}$ bei 600°C wird also bei unbeschränkter Zugabe von reinem Sauerstoff im Überschuß (also $\lim x_{0\,O_2} = 1$) der Grenzwert der Ausbeute

$$\lim_{x_{0\,O_2}\to 1}\eta\ \frac{K_p}{1+K_p} = \frac{9{,}89}{1+9{,}89} = \mathbf{90{,}8\ \%},$$

bei unbeschränkter Zugabe des Sauerstoffs in Form von Luft im Überschuß (also $\lim x_{0\,O_2} = 0{,}209$)

$$\lim_{x_{0\,O_2}\to 0{,}209}\eta = \frac{9{,}89\sqrt{0{,}209}}{1+9{,}89\sqrt{0{,}209}} = \mathbf{81{,}9\ \%}.$$

Die in Aufgabe 102 erwähnte Verweilzeit einer Reaktionskomponente im Reaktionsofen, t_v, hängt mit dem Reaktionsvolumen V_R und mit der Volumengeschwindigkeit $\dot{V}$ in folgender Weise zusammen:

$$t_v = V_R/\dot{V}. \tag{g}$$

Sie ist für die Beurteilung der Gleichgewichtseinstellung und für die Reaktionslenkung bei mehrdeutigen Reaktionen wichtig. Im angelsächsischen Sprachgebiet wird vorzugsweise der zur Verweilzeit reziproke Begriff, die Raum-Volumen-Geschwindigkeit (volume-space velocity) $\dot{V}/V_R$ verwendet, also das Volumen des zugeführten Ausgangsstoffes (unter Normalbedingungen) pro Zeiteinheit und pro Volumeneinheit des Reaktionsraums oder Katalysators.

Aufgabe 104

Erhitzt man festes NH_4J schnell auf 357°C, so weist es einen Dampfdruck von $p_0 = 275$ Torr auf. Da bei dieser Temperatur NH_4J praktisch völlig in NH_3 und HJ dissoziiert ist, setzt sich dieser Dampfdruck im wesentlichen aus den Partialdrucken von NH_3, $p_{0\,NH_3}$, und von HJ, $p_{0\,HJ}$, zusammen. Hält man nunmehr die Temperatur einige Zeit konstant, so wird der Druck über dem festen Bodenkörper NH_4J ansteigen, da HJ nach der Gleichung $HJ = \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}J_2$ mit einer Gleichgewichtskonstanten $K_p = 0{,}127$ bei 357°C dissoziiert. Wie groß ist der Enddruck p_e über dem festen NH_4J nach Einstellung des Gleichgewichtes?

Lösung 104. Die Zustandsbedingungen in diesem System sind im wesentlichen durch zwei Gleichgewichte bestimmt:

Erstes Gleichgewicht: $NH_4J = NH_3 + HJ$; nach dem MG:

$$\frac{p_{NH_3}p_{HJ}}{p_{NH_4J}} = K'_p. \tag{a}$$

Da NH_4J als Bodenkörper zugegen ist, so ist p_{NH_4J} bei konstanter Temperatur als Dampfdruck von NH_4J konstant; somit kann p_{NH_4J} in (a) auf die rechte Seite genommen und mit K'_p zu einer neuen Konstanten K''_p zusammengefaßt werden, d.h. in diesem heterogenen System wird im Ansatz des MG p_{NH_4J} nicht berücksichtigt, vgl. (158); somit wird aus (a):

$$p_{NH_3} p_{HJ} = K''_p. \tag{b}$$

Da beim schnellen Erhitzen von NH_4J der meßbare Dampfdruck p_0 praktisch aus den einander gleichen Partialdrucken der Dissoziationsprodukte NH_3 und HJ zusammengesetzt ist, also $p_0 = p_{0NH_3} + p_{0HJ}$, mit $p_{0NH_3} = p_{0HJ}$, so ist hier

$$p_{0NH_3} = p_{0HJ} = \frac{p_0}{2}. \tag{c}$$

Damit kann man das unbekannte K''_p berechnen. Nach (b) und (c) hat man:

$$p_{0NH_3} p_{0HJ} = \frac{p_0}{2} \cdot \frac{p_0}{2} = \frac{p_0^2}{4} = K''_p, \tag{d}$$

und damit

$$p_{NH_3} p_{HJ} = \frac{p_0^2}{4}. \tag{e}$$

Zweites Gleichgewicht: $HJ = \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} J_2$; nach dem MG:

$$\frac{p_{H_2}^{\frac{1}{2}} p_{J_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{HJ}} = K_p. \tag{f}$$

Wenn im zweiten Stadium des Versuchs das gebildete HJ bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes nach (f) zerfällt, muß sich gleichzeitig das Dissoziationsgleichgewicht von NH_4J nach (e) einstellen. Hierbei gelten die folgenden Gleichungen:

(1) $$p_e = p_{eNH_3} + p_{eHJ} + p_{eH_2} + p_{eJ_2},$$

d.h. der Gesamtenddruck ist gleich der Summe der Partialdrucke nach Einstellung des Endgleichgewichts.

(2) $$p_{eH_2} = p_{eJ_2},$$

da HJ in gleiche Anteile H_2 und J_2 zerfällt.

(3) $$p_{eNH_3} = p_{eHJ} + p_{eH_2} + p_{eJ_2};$$

denn NH_4J zerfällt primär in gleiche Teile NH_3 und HJ, so daß primär $p_{NH_3} = p_{HJ}$ ist; vgl. (c). Zerfällt nunmehr HJ weiter in $\frac{1}{2} J_2 + \frac{1}{2} H_2$, so wird dadurch der Druck in diesem Teilsystem nicht geändert, da für jedes Mol dissoziierendes HJ je ein halbes Mol H_2 und J_2 entsteht, die Molzahl also nicht geändert wird (Reaktionsindex = 0). Somit muß stets der Partialdruck von NH_3 gleich der Summe aus dem Partialdruck von HJ und den Partialdrucken seiner Zerfallsprodukte H_2 und J_2 sein, wie (3) aussagt[1]).

(4) $$p_{eNH_3} p_{eHJ} = \frac{p_0^2}{4}, \text{ siehe (e)},$$

(5) $$(p_{eH_2} p_{eJ_2})^{\frac{1}{2}} = K_p p_{eHJ}, \text{ siehe (f)}.$$

[1]) In der Literatur wurde einmal unrichtigerweise für dieses Problem ein Ansatz $p_{eNH_3} = p_{eHJ} + \frac{p_{eH_2} + p_{eJ_2}}{2}$ gemacht, wodurch falsche Schlußformeln resultierten.

Man erhält also ein System von 5 Gleichungen mit 5 Unbekannten. Zur Lösung gewinnt man aus (3) und (2):

$$p_{e\,NH_3} = p_{e\,HJ} + 2p_{e\,H_2} \tag{g}$$

und aus (5) und (2):

$$p_{e\,H_2} = K_p\, p_{e\,HJ}; \tag{h}$$

aus (g) und (h):

$$p_{e\,NH_3} = p_{e\,HJ}(1 + 2K_p); \tag{i}$$

aus (i) und (4) durch Elimination von $p_{e\,HJ}$:

$$p_{e\,NH_3} = \frac{p_0}{2}\sqrt{1 + 2K_p} \tag{k}$$

und, da aus (1) und (3)

$$p_e = 2p_{e\,NH_3} \tag{l}$$

folgt, schließlich:

$$\boldsymbol{p_e = p_0\sqrt{1 + 2K_p}}. \tag{m}$$

Einsetzen der numerischen Werte in (m) ergibt für den gesamten Enddruck nach Einstellung eines stabilen Gleichgewichts im System:

$$\boldsymbol{p_e} = 275\sqrt{1 + 2\cdot 0{,}127} = \mathbf{308{,}0\,Torr.} \tag{n}$$

Aufgabe 105

Der Dampfdruck p_0 über festem Salmiak, NH_4Cl, bei 46°C beträgt rd. 0,1 Torr. Da Salmiakdampf bei dieser Temperatur praktisch völlig nach der Gleichung

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

dissoziiert ist, setzt sich dieser Dampfdruck im wesentlichen aus den Partialdrucken $p_{0\,NH_3}$ und $p_{0\,HCl}$ zusammen. Mengt man dem Salmiaksalz Bleioxydpulver, PbO, bei, so steigt der Druck p_e über dem System bei konstant gehaltener Temperatur auf rd. 1 Atm an, während sich PbO mit HCl-Gas zu festem basischem Bleichlorid, $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$, nach der Gleichung

$$2PbO + 2HCl = PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$$

umsetzt. Man schätze den Dampfdruck von HCl (Dissoziationsdruck) über $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ bei 46°C, $p_{e\,HCl}$, ab.

Lösung 105. Da in heterogenen Gleichgewichten mit festen Bodenkörpern die Partialdrucke dieser festen Bodenkörper im MG nicht berücksichtigt werden [vgl. (158)], lautet das MG für das Salmiak-Dissoziationsgleichgewicht:

$$p_{NH_3}\, p_{HCl} = K'_p. \tag{a}$$

Da der Dampfdruck über festem Salmiak

$$p_0 = p_{0\,NH_3} + p_{0\,HCl} \tag{b}$$

und da

$$p_{0\,NH_3} = p_{0\,HCl} \tag{c}$$

ist, so gilt

$$p_{0\,NH_3} = p_{0\,HCl} = \frac{p_0}{2}, \tag{d}$$

und für K'_p ergibt sich durch Einsetzen von (d) in (a)

$$K'_p = \frac{p_0^2}{4}. \tag{e}$$

In der gleichen Weise findet man für die Reaktion von PbO mit HCl mit Rücksicht darauf, daß PbO und $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ als feste Bodenkörper vorliegen, ihre Partialdrucke im MG also nicht vorkommen:

$$p_{e\,HCl} = K''_p, \tag{f}$$

mithin konstant, solange PbO und $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ als Bodenkörper vorliegen.

Der Gesamtdruck über dem Gemenge von NH_4Cl, PbO und $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ ist:

$$p_e = p_{e\,HCl} + p_{e\,NH_3}. \tag{g}$$

Eliminiert man $p_{e\,NH_3}$ nach (a) und K'_p nach (e), so erhält man aus (g):

$$p_e = p_{e\,HCl} + \frac{p_0^2}{4}\frac{1}{p_{e\,HCl}} \quad \text{oder} \quad p_{e\,HCl}^2 - p_e p_{e\,HCl} + \frac{p_0^2}{4} = 0. \tag{h}$$

Einsetzen der numerischen Werte in (h) ergibt:

$$p_{e\,HCl}^2 - 760\,p_{e\,HCl} + \frac{0{,}01}{4} = 0, \quad \mathbf{p_{e\,HCl}} \approx \frac{0{,}01}{4 \cdot 760} = \mathbf{3{,}3 \cdot 10^{-6}\,Torr.} \tag{i}$$

Der HCl-Dissoziationsdruck über dem basischen Bleichlorid ist also so klein, daß praktisch alles HCl aus dem verdampfenden und dissoziierenden Salmiak vom PbO absorbiert wird.

Bemerkung zu Aufgabe 104 und 105: Aufgabe 105 ist ein Musterbeispiel für die rechnerische Behandlung der „Austreibung" einer schwachen Base (NH_3) aus einem festen Salz (NH_4Cl) durch mechanische Beimengung einer festen stärkeren Base (PbO). Der bei der Austreibung entstehende NH_3-Druck ist gleichsam ein Maß für die relative Stärke der Base. In der Praxis benutzt man bekanntlich zur Austreibung von NH_3 aus Ammoniumsalzen (z. B. auch zum analytischen Nachweis der NH_4-Gruppe) eine noch stärkere (und billigere) Base, nämlich gelöschten Kalk, $Ca(OH)_2$. Selbstverständlich verläuft die rechnerische Behandlung der Austreibung einer schwachen Säure aus einem festen Salz [z. B. $(NH_4)_2CO_3$] durch Beimengung einer festen Säure (oder Säureanhydrid, z. B. Phosphorpentoxyd) nach dem gleichen Schema.

Die Behandlung der Aufgaben 104 und 105 ist analog. Auch in Aufgabe 104 wird die eine Dissoziationskomponente (HJ) zum Teil aus dem System entfernt, allerdings nicht wie HCl in Aufgabe 105 durch Absorption, sondern durch Zerfall. In beiden Aufgaben ist das Wesentliche eine Kombination von zwei Gleichgewichten.

*Aufgabe 106

Es sollen die Gleichgewichtskonstanten K_p der beiden zusammengesetzten Reaktionen:

$$\text{I. } 3H_2 + SO_2 = 2H_2O + H_2S \quad \text{mit } K_p^{I};$$

$$\text{II. } 3S_2 + 4H_2O = 4H_2S + 2SO_2 \quad \text{mit } K_p^{II}$$

bei 1200° K durch Kombination aus den Gleichgewichtskonstanten folgender Grundreaktionen (bei derselben Temperatur) berechnet werden:

$$\text{III. } H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2, \quad K_p^{III} = 1{,}28 \cdot 10^{-8}\,\text{Atm}^{1/2};$$

$$\text{IV. } SO_2 = \frac{1}{2}S_2 + O_2, \quad K_p^{IV} = 1{,}12_1 \cdot 10^{-12}\,\text{Atm}^{1/2};$$

$$\text{V. } H_2S = H_2 + \frac{1}{2}S_2, \quad K_p^{V} = 4{,}35 \cdot 10^{-2}\,\text{Atm}^{1/2}.$$

Lösung 106. Aus den Angaben sind die folgenden Gleichungen des MG für die Grundreaktionen abzulesen:

III. $$\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} = K_p^{III}, \qquad \text{(a)}$$

IV. $$\frac{p_{S_2}^{\frac{1}{2}} p_{O_2}}{p_{SO_2}} = K_p^{IV}, \qquad \text{(b)}$$

V. $$\frac{p_{H_2} p_{S_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2S}} = K_p^{V}. \qquad \text{(c)}$$

Andererseits lauten die MG-Gleichungen für die zusammengesetzten Reaktionen:

I. $$\frac{p_{H_2O}^2 p_{H_2S}}{p_{H_2}^3 p_{SO_2}} = K_p^I; \qquad \text{(d)}$$

II. $$\frac{p_{H_2S}^4 p_{SO_2}^2}{p_{S_2}^3 p_{H_2O}} = K_p^{II}. \qquad \text{(e)}$$

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um durch Kombination der Gleichungen für die Grundreaktionen die MG-Gleichungen für zusammengesetzte Reaktionen zu erhalten. Sehr schnell kommt man jeweils zum Ziel, wenn man sich jede einzelne in den zusammengesetzten Reaktionen vorkommende Verbindung aus den entsprechenden Elementmolekülen gebildet denkt und die zugehörigen MG-Gleichungen durch Erweiterung der Brüche und Umformung in einheitlicher Weise einführt, wie es ohne weitere Erläuterung aus den folgenden Ausführungen am praktischen Beispiel zu ersehen ist:

$$K_p^I = \frac{p_{H_2O}^2 p_{H_2S}}{p_{H_2}^3 p_{SO_2}} = \frac{\dfrac{p_{H_2O}^2 p_{H_2S}}{p_{H_2}^2 p_{O_2} p_{H_2} p_{S_2}^{\frac{1}{2}}}}{\dfrac{p_{H_2}^3 p_{SO_2}}{p_{S_2}^{\frac{1}{2}} p_{O_2}}} \cdot \frac{p_{H_2}^2 p_{O_2} p_{H_2} p_{S_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{S_2}^{\frac{1}{2}} p_{O_2}} = \frac{\left(1/K_p^{III}\right)^2 \left(1/K_p^{V}\right)}{\left(1/K_p^{IV}\right)} = K_p^I. \qquad \text{(f)}$$

Der Erweiterungsbruch und der im ersten Bruch der rechten Seite von (f) im Nenner übrig gebliebene Faktor $p_{H_2}^3$ kürzen sich gegenseitig zu 1 weg.

Einsetzen der numerischen Werte in (f) ergibt:

$$\boldsymbol{K_p^I} = \frac{1/(1{,}28 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 1/(4{,}35 \cdot 10^{-2})}{1/(1{,}12 \cdot 10^{-12})} = \mathbf{1{,}57 \cdot 10^5\,Atm^{-1}}. \qquad \text{(g)}$$

Entsprechend verfährt man bei der Berechnung von K_p^{II}:

$$K_p^{II} = \frac{p_{H_2S}^4 p_{SO_2}^2}{p_{S_2}^3 p_{H_2O}^4} = \frac{\dfrac{p_{H_2S}^4 p_{SO_2}^2}{p_{H_2}^4 p_{S_2}^2 p_{S_2} p_{O_2}^2}}{\dfrac{p_{S_2}^3 p_{H_2O}^4}{p_{H_2}^4 p_{O_2}^2}} \cdot \frac{p_{H_2}^4 p_{S_2}^2 p_{S_2} p_{O_2}^2}{p_{H_2}^4 p_{O_2}^2} = \frac{\left(1/K_p^{V}\right)^4 \left(1/K_p^{IV}\right)^2}{\left(1/K_p^{III}\right)^4} = K_p^{II}. \qquad \text{(h)}$$

Der Erweiterungsbruch und der im ersten Bruch der rechten Seite von (h) im Nenner übrig gebliebene Faktor $p_{S_2}^3$ kürzen sich gegenseitig zu 1 weg.

Einsetzen der numerischen Werte in (h) ergibt nach Umformen:

$$\boldsymbol{K_p^{II}} = \frac{(1{,}28 \cdot 10^{-8})^4}{(4{,}35 \cdot 10^{-2})^4 (1{,}12 \cdot 10^{-12})^2} = \mathbf{5{,}98 \cdot 10^{-3}\,Atm^{-1}}. \qquad \text{(i)}$$

Bemerkung: Nach diesem Verfahren lassen sich die Gleichgewichtskonstanten einer großen Anzahl technisch wichtiger Reaktionen ermitteln. In den Lehrbüchern werden vorzugsweise behandelt:

a) die Wassergasreaktion: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ mit

$$K_p^{Wg} = \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{p_{H_2O}\, p_{CO}};$$

sie läßt sich aus der Zerfallsreaktion von H_2O (vgl. III) und aus der Zerfallsreaktion $CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2$ mit

$$K_p^{CO_2} = \frac{p_{CO}\, p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{CO_2}}$$

kombinieren:

$$K_p^{Wg} = \frac{\dfrac{p_{H_2} p_{CO_2}}{p_{CO}\, p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}}{\dfrac{p_{H_2O}\, p_{CO}}{p_{H_2}\, p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}} \frac{p_{CO}\, p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{1/K_p^{CO_2}}{1/K_p^{III}} = \frac{K_p^{III}}{K_p^{CO_2}};$$

b) der Generatorprozeß (*Boudouard*sche Reaktion) für die Bildung der Temperkohle aus Kohlenoxyd:

$$CO = \frac{1}{2} C_{fest} + \frac{1}{2} CO_2 \quad \text{mit} \quad K_p^{Bou} = \frac{p_{CO_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{CO}};$$

er läßt sich aus der Zerfallsreaktion

$$CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2 \quad \text{mit} \quad K_p' = \frac{p_{CO}\, p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{CO_2}}$$

und aus der Zerfallsreaktion

$$CO_2 = C_{fest} + O_2 \quad \text{mit} \quad K_p'' = \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}$$

kombinieren. Man erkennt leicht, daß

$$K_p^{Bou} = \frac{K_p''^{\frac{1}{2}}}{K_p'}$$

ist.

c) Der *Deacon*-Prozeß zur Herstellung von Chlor: $2\,HCl + \frac{1}{2} O_2 = H_2O + Cl_2$ unter der katalytischen Wirkung von Tonkugeln, die mit $CuCl_2$ getränkt sind, mit

$$K_p^{Dea} = \frac{p_{Cl_2} p_{H_2O}}{p_{HCl}^2\, p_{O_2}^{\frac{1}{2}}};$$

er läßt sich aus der H_2O-Dissoziationsgleichung III und aus der Dissoziationsgleichung von HCl:

$$HCl = \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \quad \text{mit} \quad K_p^{HCl} = \frac{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}\, p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{HCl}}$$

kombinieren.

Es wird:

$$K_p^{Dea} = \frac{\dfrac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}}{\dfrac{p_{HCl}^2}{p_{H_2} p_{Cl_2}}} \frac{p_{Cl_2} p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{Cl_2} p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{1/K_p^{III}}{\left(1/K_p^{HCl}\right)^2} = \frac{\left(K_p^{HCl}\right)^2}{K_p^{III}}.$$

Man kann auch umgekehrt aus experimentell leicht meßbaren zusammengesetzten Reaktionen Rückschlüsse auf schwierig bestimmbare einfachere Reaktionen ziehen, so z. B. aus der Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen:

$$Fe_{fest} + H_2O = FeO_{fest} + H_2 \quad \text{mit} \quad K_p = p_{H_2}/p_{H_2O}$$

in Kombination mit der H_2O-Dissoziationsgleichung III auf die O_2-Dissoziationsspannung von FeO: $FeO_{fest} = Fe_{fest} + \frac{1}{2} O_2$ mit $p_{O_2} = K_p^{FeO}$.

Man erkennt leicht, daß $K_p^{FeO} = p_{O_2} = (K_p^{III}/K_p)^2$ ist.

Von besonderer Bedeutung ist das in dieser Aufgabe behandelte Verfahren bei der Ermittelung der Gleichgewichtskonstanten von mehr oder weniger komplizierten organisch-chemischen Reaktionen aus einer Anzahl von bekannten Grundreaktionen.

*Aufgabe 107

Wie groß ist der Sauerstoffgehalt der im Wasser gelösten Luft, wenn das Wasser bei 0° C mit CO_2-freier Luft gesättigt ist? Wieviel cm³ Sauerstoff und Stickstoff (argonhaltig) sind in 5 lit Wasser bei 0° C und einem Druck von 710 mm Hg der trokkenen Luft enthalten?

Der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft ist 20,9 Vol.-%, Der *Bunsen*sche Absorptionskoeffizient von Sauerstoff in Wasser bei 0° C ist $\alpha_{O_2}^{Bu} = 0{,}04889\ Atm^{-1}$, von Stickstoff (mit 1,185% Ar) $\alpha_{N_2}^{Bu} = 0{,}02354\ Atm^{-1}$.

Lösung 107. Nach Gl. (166) gilt für das Volumen des in der gegebenen Wassermenge gelösten Sauerstoffs und Stickstoffs:

$$\boldsymbol{V_{O_2}} = 0{,}04889 \cdot 20{,}9 \cdot \frac{710 \cdot 5000}{760 \cdot 100}\ cm^3 = \mathbf{47{,}8\ cm^3}, \tag{a}$$

$$\boldsymbol{V_{N_2}} = 0{,}02354 \cdot 79{,}1 \cdot \frac{710 \cdot 5000}{760 \cdot 100}\ cm^3 = \mathbf{87{,}0\ cm^3}. \tag{b}$$

Für den Sauerstoffgehalt der im Wasser gelösten Luft hat man somit aus (a) und (b):

$$\frac{\boldsymbol{V_{O_2}}}{\boldsymbol{V_{O_2}} + \boldsymbol{V_{N_2}}} = \frac{0{,}04889 \cdot 20{,}9}{0{,}04889 \cdot 20{,}9 + 0{,}02354 \cdot 79{,}1} = \frac{1{,}022}{1{,}022 + 1{,}861} = \mathbf{35{,}5\ Vol.\text{-}\%\ O_2}. \tag{c}$$

*Aufgabe 108

In einem geschlossenen Gefäß werden 2 lit Wasser mit 8 lit Kohlendioxyd bei 10° C bis zur Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes geschüttelt. Der ursprüngliche CO_2-Druck ist $p_{0\,CO_2} = 700$ mm Hg. Der *Bunsen*sche Absorptionskoeffizient von CO_2 bei 10° C ist $\alpha_{CO_2}^{Bu} = 1{,}194\ Atm^{-1}$. Wie groß ist der Gleichgewichtsdruck von CO_2, p_{CO_2} [mm], und wieviel cm³ CO_2, V_{CO_2} sind im Wasser insgesamt gelöst?

Lösung 108. Nach Gl. (166) gilt:

$$V_{CO_2} = \frac{1{,}194}{760} p_{CO_2} \cdot 2000\ cm^3. \tag{a}$$

Da V_{CO_2} nach der Definition das Volumen unter Normalbedingungen darstellt, wird der Druck dieser CO_2-Menge, p'_{CO_2}, bei 10° C und Ausdehnung auf 8000 cm³ nach der Gasgleichung (1):

$$\frac{V_{CO_2} \cdot 760}{273} = \frac{8000\, p'_{CO_2}}{283}. \tag{b}$$

Eliminiert man V_{CO_2} durch Einsetzen von (b) in (a) und berücksichtigt, daß $p_{CO_2} + p'_{CO_2} = p_{0\,CO_2}$ sein muß (Summe der Partialdrucke), so erhält man:

$$\frac{8000}{760} p'_{CO_2} \cdot \frac{273}{283} = \frac{1{,}194}{760} \cdot 2000\, p_{CO_2} \quad \text{oder, mit} \quad p'_{CO_2} = 700 - p_{CO_2},$$

$$p_{CO_2}\left(1 + \frac{8000 \cdot 273}{2000 \cdot 283 \cdot 1{,}194}\right) = \frac{8000 \cdot 273 \cdot 700}{1{,}194 \cdot 2000 \cdot 283},$$

$$\mathbf{p_{CO_2} = 535\ mm}. \tag{c}$$

Für die cm³ CO_2, die im Wasser gelöst sind (reduziert auf Normalbedingungen) erhält man durch Einsetzen von (c) in (a):

$$V_{CO_2} = \frac{1{,}194 \cdot 2000 \cdot 535}{760} = \mathbf{1681\ cm^3}. \tag{d}$$

In der Tat erkennt man bei der Transformation dieser gelösten CO_2-Menge von Normalbedingungen auf 10° C und 8000 cm³ nach der Gasgleichung, daß der resultierende Druck

$$p'_{CO_2} = \frac{1681 \cdot 283 \cdot 760}{8000 \cdot 273} = 165\ \text{mm} \tag{e}$$

zusammen mit dem Gleichgewichtsdruck $p_{CO_2} = 535$ mm den ursprünglichen CO_2-Druck $p_{0\,CO_2} = 700$ mm ergibt. Diese Nebenrechnung kann als Probe für die Richtigkeit der numerischen Rechnung dienen.

Aufgabe 109

In einem geschlossenen Gefäß wird Wasser bei 8° C mit dem doppelten Volumen ($\gamma = 2:1$) eines Gasgemisches von 60% Wasserstoff, 30% Kohlenoxyd und 10% Schwefelwasserstoff bis zur Einstellung des Lösungsgleichgewichts geschüttelt. Der ursprüngliche Gesamtdruck ist $p_0 = 740$ mm Hg. Es soll der Gesamtdruck nach Einstellung des Gleichgewichtes und die Zusammensetzung des gelösten Gasgemischs und des Restgases (trocken) berechnet werden. Der Wasserdampfdruck bei 8° C ist $p_{H_2O} = 8$ mm, seine Änderung durch die gelösten Gase ist zu vernachlässigen. Der *Bunsen*sche Absorptionskoeffizient in Wasser bei 8° C ist für H_2: $\alpha^{Bu}_{H_2} = 0{,}01\,989\ \text{Atm}^{-1}$, für CO: $\alpha^{Bu}_{CO} = 0{,}02942\ \text{Atm}^{-1}$, für H_2S: $\alpha^{Bu}_{H_2S} = 3{,}616\ \text{Atm}^{-1}$ (Prinzip der Gaswäsche).

Lösung 109. Für jede Mischkomponente X_i der Gasmischung stellt sich das Gleichgewicht unabhängig von den anderen Komponenten ein, und zwar nach Gl. (166):

$$v_{Li} = \alpha^{Bu}_i p_i \ (p_i \text{ in Atm}) \quad \text{oder} \quad v_{Li} = \alpha^{Bu}_i \frac{p_i}{760} \ (p_i \text{ in mm Hg}). \tag{a}$$

Aus dem ursprünglichen Gesamtdruck p_0 gewinnt man durch Abzug der Wasserdampftension p_{H_2O} den ursprünglichen Partialdruck des Gasgemischs, $p_0 - p_{H_2O}$, und durch Multiplikation mit dem Bruchteil x_{0i} der Komponente X_i in der ursprünglichen Mischung den ursprünglichen Partialdruck der Komponente X_i,

$$p_{0i} = (p_0 - p_{H_2O})\, x_{0i}.$$

Den Gleichgewichtspartialdruck p_i erhält man durch Subtraktion des Partialdrucks p_i' des in Lösung gegangenen Anteils der Komponenten X_i, also

$$p_i = (p_0 - p_{H_2O})\, x_{0i} - p_i' . \tag{b}$$

Das Volumen des in Lösung gegangenen Anteils der Komponenten X_i, nämlich v_{Li} pro Volumeneinheit Wasser, bezogen auf Normalbedingungen (760 mm und 0° C) hatte vor der Absorption durch Wasser im Gasraum einen Partialdruck p_i', den man nach der Gasgleichung ausrechnen kann; man hat:

$$\frac{v_{Li} \cdot 760}{273} = \frac{\gamma\, p_i'}{273 + 8}$$

mit $\gamma = 2:1$, dem Verhältnis von Gasraum zu Wasservolumen. Hieraus:

$$p_i' = 760 \cdot \frac{281}{273} \frac{v_{Li}}{\gamma} \text{ (in mm Hg)} . \tag{c}$$

Ersetzt man in der Gleichung (c) p_i' durch (b) und v_{Li} durch (a), so erhält man eine Gleichung für p_i (in mm Hg):

$$(p_0 - p_{H_2O})\, x_{0i} - p_i = 760 \cdot \frac{281}{273} \frac{\alpha_i^{Bu}}{\gamma} \frac{p_i}{760} \quad \text{oder} \quad p_i = \frac{(p_0 - p_{H_2O})\, x_{0i}}{1 + \dfrac{281\, \alpha_i^{Bu}}{273\, \gamma}} \text{ (in mm Hg)} \tag{d}$$

als Gleichgewichtsdruck der Komponenten X_i.

Der Gesamtdruck im Gleichgewicht wird

$$p = \sum p_i + p_{H_2O} . \tag{e}$$

Der Anteil x_{Gi} des Restgases (trocken) an der Komponente X_i ist

$$x_{Gi} = \frac{p_i}{\Sigma p_i} . \tag{f}$$

Der Anteil x_{Li} des gelösten Gasgemischs (trocken) an der Komponente X_i ist:

$$x_{Li} = \frac{v_{Li}}{\sum v_{Li}} = \frac{\alpha_i^{Bu}\, p_i}{\sum \alpha_i^{Bu}\, p_i} . \tag{g}$$

Einsetzen der numerischen Werte ergibt nach (d) und (a):

$$p_{H_2} = \frac{(740 - 8) \cdot 0{,}60}{1 + \dfrac{281 \cdot 0{,}01989}{273 \cdot 2}} = 435{,}0 \text{ mm}; \quad v_{L(H_2)} = 0{,}01989 \cdot 435{,}0/760 = 8{,}65/760 ;$$

$$p_{CO} = \frac{(740 - 8) \cdot 0{,}30}{1 + \dfrac{281 \cdot 0{,}02942}{273 \cdot 2}} = 216{,}4 \text{ mm}; \quad v_{L(CO)} = 0{,}02942 \cdot 216{,}4/760 = 6{,}37/760 ;$$

$$p_{H_2S} = \frac{(740 - 8) \cdot 0{,}10}{1 + \dfrac{281 \cdot 3{,}616}{273 \cdot 2}} = 25{,}6 \text{ mm}; \quad v_{L(H_2S)} = 3{,}616 \cdot 25{,}6/760 = 92{,}50/760 .$$

Der Gesamtdruck ergibt nach (e):

$$\boldsymbol{p} = 435{,}0 + 216{,}4 + 25{,}6 + 8 = 677 + 8 = \mathbf{685\ mm} .$$

Die Zusammensetzung des Restgases (trocken) errechnet sich nach (f):

$$x_{G(H_2)} = \frac{435}{677} = 0{,}643 = \mathbf{64{,}3\ Vol.\text{-}\%};$$

$$x_{G(CO)} = \frac{216{,}4}{677} = 0{,}319 = \mathbf{31{,}9\ Vol.\text{-}\%};$$

$$x_{G(H_2S)} = \frac{25{,}6}{677} = 0{,}038 = \mathbf{3{,}8\ Vol.\text{-}\%}.$$

Die Zusammensetzung des gelösten Gasgemischs errechnet sich nach (g):

$$x_{L(H_2)} = \frac{8{,}65}{107{,}52} = \mathbf{8{,}1\ Vol.\text{-}\%}, \left(\sum v_{Li} = \frac{8{,}65 + 6{,}37 + 92{,}50}{760} = \frac{107{,}52}{760}\right),$$

$$x_{L(CO)} = \frac{6{,}37}{107{,}52} = \mathbf{5{,}9\ Vol.\text{-}\%};$$

$$x_{L(H_2S)} = \frac{92{,}50}{107{,}52} = \mathbf{86{,}0\ Vol.\text{-}\%}.$$

Man erkennt, daß eine Gaswäsche in Wasser einen großen Teil des H_2S entfernt.

Als Probe für die Richtigkeit der numerischen Rechnung kann man die Beziehung (c) verwenden; man errechnet für $\Sigma p'_i$:

$$\sum p'_i = \frac{760 \cdot 281}{273{,}2} \cdot \frac{107{,}52}{760 \cdot 2} = 55{,}3\ \text{mm}$$

als Druckabnahme, während die oben errechnete Druckabnahme 740 — 685 = 55 mm ist, also innerhalb der Fehlergrenze liegt.

*Aufgabe 110

Bei 25°C sind 0,035 g Schwefel in 10 cm³ Benzollösung im Gleichgewicht mit 0,0655 g Schwefel in 25 cm³ Tetrachlorkohlenstofflösung. a) Wie groß ist der Verteilungskoeffizient Tetrachlorkohlenstoff—Benzol? b) Wieviel Schwefel muß in 20 cm³ CCl_4 gelöst sein, um im Gleichgewicht mit 1,000 g Schwefel in 100 cm³ Benzollösung zu sein? c) Wie groß ist die Löslichkeit von Schwefel in CCl_4 bei 25°C, wenn die Löslichkeit von Schwefel in Benzol 17,93 g pro lit Lösung bei 25°C beträgt? Der Molekularzustand des Schwefels ist in beiden Lösungsmitteln gleich (S_8-Molekeln).

Lösung 110. Nach Gl. (172) ist der Verteilungskoeffizient

$$C_S = \frac{c_{CCl_4}}{c_{C_6H_6}},$$

wobei hier zweckmäßigerweise die Konzentrationen in g/lit Lösung ausgedrückt werden.

a) Somit hat man für C_S:

$$C_S = \frac{0{,}0655/0{,}025}{0{,}035/0{,}010} = \mathbf{0{,}749}. \tag{a}$$

b) Zur Errechnung der Schwefelmenge [S] hat man den Ansatz analog zu (a):

$$\frac{[S]/0{,}020}{1{,}000/0{,}100} = 0{,}749, \quad \mathbf{[S] = 0{,}1498\ g}. \tag{b}$$

c) Hier ist zu berücksichtigen, daß eine gesättigte Lösung in einem bestimmten Lösungsmittel im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung in einem anderen Lösungsmittel stehen muß. Demnach ist das Verhältnis der Löslichkeiten in den beiden Lösungsmitteln gleich dem Verteilungskoeffizienten innerhalb des Geltungsbereichs des Gesetzes, also bei gleichem Molekularzustand und im Bereich von verdünnten Lösungen. Man hat also:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\text{Löslichkeit von Schwefel in } CCl_4}{\text{Löslichkeit von Schwefel in } C_6H_6} = C_S = 0{,}749 \\ \text{oder Löslichkeit von} \\ \text{S in } CCl_4 = 0{,}749 \cdot 17{,}93 = \mathbf{13{,}43\ g\ pro\ lit.} \end{array}\right\} \qquad \text{(c)}$$

Bemerkung: Sind die Sättigungskonzentrationen hoch, so kann man die Rechnung nur als rohe Näherung betrachten. Außerdem muß man berücksichtigen, daß sich die beiden Lösungsmittel im Gleichgewicht gegenseitig etwas ineinander lösen, so daß man nur näherungsweise die Löslichkeiten in den reinen Lösungsmitteln mit den Sättigungskonzentrationen in den miteinander in Berührung befindlichen Lösungsmitteln gleichsetzen darf.

*Aufgabe 111

Der *Bunsen*sche Absorptionskoeffizient für die Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff ist $\alpha_{Cl_2}^{Bu} = 97{,}7\ \text{Atm}^{-1}$ bei 0°C, $54{,}8\ \text{Atm}^{-1}$ bei 19°C und $34{,}2\ \text{Atm}^{-1}$ bei 40°C. Wie groß wäre der *Bunsen*sche Absorptionskoeffizient von Cl_2 in CCl_4 bei diesen Temperaturen, wenn das *Raoult*sche Gesetz gelten würde? Der Dampfdruck von reinem Cl_2 ist 3,59 Atm bei 0°C, 6,40 Atm bei 19°C und 11,2 Atm bei 40°C; Dichte von CCl_4: $\varrho = 1{,}5985\ \text{g/cm}^3$. Vergleiche die gemessenen und unter Voraussetzung der Gültigkeit des *Raoult*schen Gesetzes berechneten Absorptionskoeffizienten durch Berechnung ihrer Verhältnisse.

Lösung 111. Für den Fall der Gültigkeit des *Raoult*schen Gesetzes wird die Konstante des *Henry*schen Gesetzes k_1 in Gl. (79) gleich dem Dampfdruck von reinem Chlor $p_{0\,Cl_2}$ bei dieser Temperatur [vgl. Gl. (66)]. Dieser Wert für k_1 wird in Gl. (169) zur Berechnung von $\alpha_{Cl_2}^{Bu}$ (*Raoult*) eingesetzt. Man hat mit $M_{CCl_4} = 153{,}8\ \text{g mol}^{-1}$

$$\textbf{bei 0° C:} \quad \alpha_{Cl_2}^{Bu}(\textit{Raoult}) = \frac{22{,}4 \cdot 1000 \cdot 1{,}5985}{153{,}8} \cdot \frac{1}{3{,}59} = \mathbf{64{,}8\ Atm^{-1}},$$

$$\textbf{bei 19° C:} \quad \alpha_{Cl_2}^{Bu}(\textit{Raoult}) = \frac{22{,}4 \cdot 1000 \cdot 1{,}5985}{153{,}8} \cdot \frac{1}{6{,}40} = \mathbf{36{,}4\ Atm^{-1}},$$

$$\textbf{bei 40° C:} \quad \alpha_{Cl_2}^{Bu}(\textit{Raoult}) = \frac{22{,}4 \cdot 1000 \cdot 1{,}5985}{153{,}8} \cdot \frac{1}{11{,}2} = \mathbf{20{,}8\ Atm^{-1}}.$$

Das Verhältnis der gemessenen zu den nach dem *Raoult*schen Gesetz berechneten Absorptionskoeffizienten wird

$$\text{für } 0°C = 97{,}7/64{,}8 = \mathbf{1{,}51},$$
$$\text{für } 19°C = 54{,}8/36{,}4 = \mathbf{1{,}51},$$
$$\text{für } 40°C = 34{,}2/20{,}8 = \mathbf{1{,}64}$$

Die Löslichkeit von Cl_2 in CCl_4 ist also um den Faktor von rd. 1,5 größer als in idealen Mischungen; es müssen demnach molekulare Attraktionskräfte zwischen den Cl_2- und den CCl_4-Molekülen vorhanden sein.

*Aufgabe 112

Ein Raumteil Aceton löst bei 15°C und 1 Atm Gesamtdruck 25 Raumteile Acetylen (auf Normalbedingungen reduziert). Wie groß ist der *Bunsen*sche Absorptionskoeffizient, wenn der Dampfdruck von reinem Aceton bei 15°C $p_{0\,\mathrm{Aceton}} = 141{,}5$ mm Hg beträgt? Die Dampfdruckerniedrigung von Aceton durch das gelöste Acetylen soll nicht vernachlässigt werden; Dichte von Aceton, CH_3COCH_3, $\varrho = 0{,}796$ g/cm³, Molekulargewicht $M = 58{,}1$. Wie groß wäre der *Bunsen*sche Absorptionskoeffizient bei Gültigkeit des *Raoult*schen Gesetzes für die Löslichkeit von Acetylen; Dampfdruck von Acetylen bei 15°C: $p_{0\,C_2H_2} = 38{,}5$ Atm?

Lösung 112. Die Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels Aceton errechnet sich nach der Gleichung (97):

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_{C_2H_2}}{n_{\mathrm{Aceton}}}. \tag{a}$$

Nach den gegebenen Daten ist

$$n_{C_2H_2} = 25/22{,}4 \text{ mol} \quad \text{und} \quad n_{\mathrm{Aceton}} = \frac{1000 \cdot 0{,}796}{58{,}1} \text{ mol},$$

also

$$p_0 - p = 141{,}5 \frac{25 \cdot 58{,}1}{22{,}4 \cdot 1000 \cdot 0{,}796} = 11{,}5 \text{ mm}. \tag{b}$$

Der Dampfdruck von Aceton über der Lösung ist also $141{,}5 - 11{,}5 = 130$ mm. (c)

Demnach ist der Partialdruck von Acetylen im gegebenen Fall

$$760 - 130 = 630 \text{ mm},$$

und für den *Bunsen*schen Absorptionskoeffizient gilt nach Gl. (166):

$$25 = \alpha^{\mathrm{Bu}}_{C_2H_2} \cdot \frac{630}{760} \quad \text{oder} \quad \alpha^{\mathrm{Bu}}_{C_2H_2} = \frac{25 \cdot 760}{630} = \mathbf{30{,}2\ Atm^{-1}}. \tag{d}$$

Im Fall der Gültigkeit des *Raoult*schen Gesetzes benutzt man zur Berechnung des *Bunsen*schen Absorptionskoeffizienten Gl. (169), worin man für k_1 den Dampfdruck von reinem Acetylen bei 15°C, $p_{0\,C_2H_2} = 38{,}5$ Atm, setzt [vgl. Gl. (66)]. Es ergibt sich:

$$\alpha^{\mathrm{Bu}}_{C_2H_2} = \frac{22{,}4 \cdot 1000 \cdot 0{,}796}{58{,}1} \cdot \frac{1}{38{,}5} = \mathbf{7{,}98\ Atm^{-1}\ (nach\ \textit{Raoult})},$$

also viel kleiner.

*Aufgabe 113

Der Verteilungskoeffizient von Wasserstoffperoxyd, H_2O_2, zwischen Wasser und Amylalkohol ist 7,01. 300 cm³ einer Lösung von 4,5 g H_2O_2 pro lit Amylalkohol werden a) einmal mit 100 cm³ Wasser, b) 10mal mit 10 cm³ Wasser durch Schütteln bis zur Einstellung des Gleichgewichts extrahiert. Wie groß ist in beiden Fällen die Endkonzentration von H_2O_2 in Amylalkohol? H_2O_2 hat in Wasser und in Amylalkohol sein normales Molgewicht.

Lösung 113. Fall a) Bezeichnet man die Endkonzentration von Wasserstoffperoxyd in Amylalkohol mit x [g/lit], so sind durch die Extraktion $\frac{300}{1000}(4{,}5 - x)$ g H_2O_2 aus

dem Amylalkohol in das Wasser übergegangen. Die Konzentration von H_2O_2 in Wasser ist demnach:

$$\frac{300}{1000} \frac{(4{,}5 - x) \cdot 1000}{100} \text{ g/lit}$$

und der Verteilungssatz lautet nach Gl. (172):

$$\frac{\frac{300\,(4{,}5 - x) \cdot 1000}{1000 \cdot 100}}{x} = 7{,}01 \quad \text{oder} \quad x = \frac{4{,}5 \cdot 3}{7{,}01 + 3} = \mathbf{1{,}349\ g/lit}$$

restliches H_2O_2 in Amylalkohol. (a)

Fall b) Bezeichnet man die Konzentration von Wasserstoffperoxyd in Amylalkohol nach der 1. Extraktion mit x_1 g/lit, so sind durch die Extraktion $\frac{300\,(4{,}5 - x_1)}{1000}$ g H_2O_2 aus dem Amylalkohol in das Wasser übergegangen. Die Konzentration von H_2O_2 in Wasser ist demnach in diesem Falle $\frac{300\,(4{,}5 - x_1)}{1000} \cdot \frac{1000}{10}$ g/lit; der Verteilungssatz lautet also hier:

$$\frac{\frac{300\,(4{,}5 - x_1)\,1000}{1000 \cdot 10}}{x_1} = 7{,}01 \quad \text{oder} \quad x_1 = \frac{4{,}5 \cdot 30}{7{,}01 + 30} \text{ g/lit}. \qquad \text{(b)}$$

Nach 10 in gleicher Weise ausgeführten Extraktionen wird entsprechend

$$x_{10} = 4{,}5 \left(\frac{30}{7{,}01 + 30}\right)^{10} = 4{,}5 \cdot 0{,}1227 = \mathbf{0{,}552\ g/lit} \text{ restliches } H_2O_2 \text{ in Amylalkohol.} \qquad \text{(c)}$$

Bemerkung: Das Resultat in den beiden Fällen a) und b) entspricht der bekannten Tatsache, daß man mit einer gegebenen Menge Wasch- oder Extraktionsflüssigkeit einen um so besseren Auswasch- oder Extraktionseffekt erzielt, je öfter man den Auswaschvorgang mit entsprechenden Bruchteilen der Auswaschflüssigkeit vornimmt; vgl. Aufgabe 44.

*Aufgabe 114

In einer bei 25°C ausgeführten Versuchsreihe über die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff wurden die folgenden Gleichgewichtskonzentrationen in mol/lit der Essigsäure in H_2O und CCl_4 bestimmt:

	I	II	III	IV	V	VI
In Wasser:	1,69	3,16	4,47	5,42	7,98	9,69;
in CCl_4:	0,045	0,135	0,251	0,363	0,725	1,07.

In welcher Weise sind die Essigsäure-Molekeln in Tetrachlorkohlenstoff assoziiert, wenn Essigsäure in Wasser ein normales Molgewicht hat und unter den gegebenen Bedingungen praktisch nicht in Ionen dissoziiert ist?

Lösung 114. Nach Gl. (173) gilt für den Fall der Assoziation von ν Molekeln in CCl_4 für die Essigsäure-Konzentration [A]:

$$[A_{(H_2O)}] = C_{ass} \sqrt[\nu]{[A_{(CCl_4)}]} \quad \text{oder} \quad \log\{[A_{(CCl_4)}]\} = \nu \cdot \log\{[A_{(H_2O)}]\} - \nu \cdot \log\{C_{ass}\}. \qquad \text{(a)}$$

Das heißt es muß sich eine Gerade ergeben, wenn man die Logarithmen der Essigsäurekonzentrationen in Wasser gegen die Logarithmen der Essigsäurekonzentrationen in CCl_4 graphisch aufträgt. Die Steigung der Geraden ist ν. In der Tat erkennt man bei der graphischen Auftragung der Logarithmen, daß sich eine Gerade ergibt.

Die Steigung kann man entweder aus der durch die Meßpunkte gelegten Geraden ablesen oder numerisch berechnen, indem man entsprechende Zunahmen der logarithmischen Werte in CCl_4 durch solche in Wasser dividiert. Zur Fehlerausgleichung kombiniert man zweckmäßigerweise möglichst weit voneinander entfernte Meßpunkte, also: VI und III, V und II, IV und I.

Nach dem Logarithmieren der gegebenen Konzentrationen ergibt

VI und III: V und II:

$$\frac{0{,}029\,38 - (0{,}399\,67 - 1)}{0{,}986\,32 - 0{,}650\,31} = \mathbf{1{,}87}\,, \quad \frac{(0{,}860\,34 - 1) - (0{,}130\,33 - 1)}{0{,}902\,00 - 0{,}499\,69} = \mathbf{1{,}82}\,,$$

IV und I:

$$\frac{(0{,}559\,91 - 1) - (0{,}653\,21 - 2)}{0{,}734\,00 - 0{,}227\,89} = \mathbf{1{,}79}\,. \tag{b}$$

Somit ist $\nu \approx 1{,}8$, d.h. in Tetrachlorkohlenstoff findet im wesentlichen eine Assoziation der Essigsäure zu Doppelmolekülen statt. Mit steigenden Konzentrationen steigt erwartungsgemäß der Wert für ν.

*Aufgabe 115

Benzoesäure (Molgewicht $M = 122{,}1$) ist in Wasser monomolekular gelöst und teilweise elektrolytisch dissoziiert ($SH = S^- + H^+$). Die Dissoziationskonstante bei 25°C ist $K_1 = 6{,}46 \cdot 10^{-5}$ mol/lit (Konzentrationen in mol/lit). In Toluol ist Benzoesäure undissoziiert und weitgehend zu Doppelmolekülen assoziiert. Der Verteilungskoeffizient von monomolekularer Benzoesäure in Wasser/Toluol ist $C = 0{,}65$ bei 25°C. Man berechne die Dissoziationskonstante K_2 bei 25°C für die Dissoziation der Benzoesäure-Doppelmoleküle in einfache Moleküle ($B_2 = 2B$) in der Toluollösung auf Grund der folgenden Meßergebnisse für das Verteilungsgleichgewicht von Benzoesäure zwischen Wasser und Toluol:

In der wässerigen Schicht sind insgesamt $G_1 = 0{,}054$ g Benzoesäure in $V_1 = 300\,\text{cm}^3$ Lösung enthalten, und in der Toluolschicht insgesamt $G_2 = 26{,}20$ g Benzoesäure in $V_2 = 200\,\text{cm}^3$ Lösung.

Lösung 115. Die Gesamtkonzentration der Benzoesäure in mol/lit in der wässerigen Schicht ist:

$$c_W = \frac{G_1}{M V_1} = \frac{0{,}054}{122{,}1 \cdot 0{,}300} = 1{,}474 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/lit}\,. \tag{a}$$

Hieraus und aus der Dissoziationskonstante K_1 läßt sich nach Gl. (160) der Dissoziationsgrad in der wässerigen Schicht α_1 berechnen:

$$\frac{\alpha_1^2 c_W}{1-\alpha_1} = K_1 \quad \text{oder} \quad \alpha_1 = \frac{-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4 K_1 c_W}}{2 c_W}\,; \quad \text{demnach:} \tag{b}$$

$$\alpha_1 = \frac{-6{,}46 \cdot 10^{-5} + \sqrt{41{,}75 \cdot 10^{-10} + 38{,}1 \cdot 10^{-8}}}{2{,}948 \cdot 10^{-3}} = 0{,}1886\,. \tag{c}$$

Die Konzentration an undissoziierter Benzoesäure in der wässerigen Schicht ist demnach:

$$c_{W\,(\text{undiss})} = c_W(1 - \alpha_1) = 1{,}474 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}8114\ \text{mol/lit}\,. \tag{d}$$

Nach dem Verteilungssatz Gl. (172) gilt für die Konzentration der monomolekularen Benzoesäure in Toluol $[B_{1(T)}]$:

$$\frac{c_{W\,(\text{undiss})}}{[B_{1\,(T)}]} = C = 0{,}65\,,$$

also mit (d): $$[B_{(1\,T)}] = \frac{c_W\,(1-\alpha_1)}{C} = \frac{1{,}474 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}8114}{0{,}65} = 1{,}840 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/lit}. \quad \text{(e)}$$

Für die Gleichung: $(\text{Benzoesäure})_2 = 2\,\text{Benzoesäure}$ $(B_{2(T)} = 2\,B_{1(T)})$ lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[B_{1\,(T)}]^2}{[B_{2\,(T)}]} = K_2\,. \quad \text{(f)}$$

Ist die Totalkonzentration an Benzoesäure in Toluol, ausgedrückt in Mol einfacher Benzoesäure/lit $[B_{tot(T)}]$, so muß gelten:

$$[B_{tot(T)}] = [B_{1\,(T)}] + 2\,[B_{2\,(T)}]\,, \quad \text{(g)}$$

da sich ja 1 mol $B_{2(T)}$ aus 2 mol $B_{1\,(T)}$ zusammensetzt.

Eliminiert man $[B_{2(T)}]$ aus (f) und (g), so erhält man:

$$\frac{2\,[B_{1\,(T)}]^2}{[B_{tot\,(T)}] - [B_{1(T)}]} = K_2\,, \quad \text{(h)}$$

$$[B_{tot\,(T)}] = \frac{G_2}{V_2\,M} = \frac{26{,}20}{0{,}200 \cdot 122{,}1} = 1{,}072\ \text{mol/lit}\,. \quad \text{(i)}$$

Setzt man (e) und (i) in (h) ein, so ergibt sich für K_2:

$$\mathbf{K_2} = \frac{2 \cdot (1{,}840 \cdot 10^{-3})^2}{(1{,}072 - 1{,}840 \cdot 10^{-3})} = \mathbf{6{,}33 \cdot 10^{-6}\ mol/lit}. \quad \text{(k)}$$

XI

Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts. Absolutberechnung des chemischen Gleichgewichts

1. Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p, K_x und K_c gilt:

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{R T^2} = \frac{-W_p}{R T^2} = \frac{\partial \ln K_x}{\partial T}, \quad \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{\Delta U}{R T^2} = \frac{-W_v}{R T^2}. \tag{175}$$

Definition von K_p, K_x und K_c siehe Gl. (154), (155), (151). Definition von H, U, W_p und W_v siehe Gl. (128), (125), (126) und (139). Hierbei stellen ΔH bzw. ΔU die Reaktionswärmen (positiv bei Wärmeaufnahme des Systems) bei konstantem Druck bzw. bei konstantem Volumen dar, die beim Umsatz der durch die maßgebende Reaktionsgleichung angezeigten Mengen (Formelumsatz) im Gleichgewichtsgebiet auftreten.

$$\left.\begin{aligned} &K_p \text{ ist druckunabhängig } \left(\frac{\partial K_p}{\partial p} = 0\right); \\ &\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} = -\Delta \sum \nu_i / p \text{ nach Gl. (155)}. \end{aligned}\right\} \tag{176}$$

2. Entsprechende Gleichungen gelten für andere Konstanten, die ein Gleichgewicht kennzeichnen:

a) für die Löslichkeit eines Stoffes X_i in einem Lösungsmittel $c_i{}^*$, wobei der Stern (*) den Gleichgewichtszustand anzeigen soll,

$$\frac{\partial \ln c_i^*}{\partial T} = \frac{{}^d l_i^*}{R T^2}. \tag{177}$$

${}^d l_i^*$ ist die sogenannte „letzte Lösungswärme", d.h. die Energieänderung, die auftritt, wenn man 1 mol von X_i in einer beliebig großen Menge einer praktisch gesättigten Lösung von X_i auflöst.

b) für den Löslichkeitskoeffizienten der Gaslöslichkeit, Gl. (165): $\frac{x_{Fi}}{p_i} = 1/k_i$ und entsprechend für den *Bunsen*schen Absorptionskoeffizient α_i^{Bu}, Gl. (169):

$$\frac{\partial \ln \alpha_i^{Bu}}{\partial T} = \frac{\partial \ln (1/k_i)}{\partial T} = \frac{{}^d l_i^*}{R T^2}. \tag{178}$$

c) für den Verteilungskoeffizienten C, Gl. (172):

$$\frac{\partial \ln C}{\partial T} = \frac{{}^d l_{12}^*}{R T^2}. \tag{179}$$

Hier stellt ${}^d l_{12}^*$ die Übergangswärme aus Phase I in Phase II dar, d.h. die Änderung der Energie (Enthalpie), die auftritt, wenn man 1 mcl des Gelösten aus einer beliebig großen Menge der gesättigten Phase I in eine beliebig große Menge der praktisch gesättigten Phase II überführt.

Bei der Anwendung der Gl. (177) bis (179) auf verdünnte Lösungen (schwerlösliche Stoffe), wie es praktisch meist der Fall ist, kann man die letzten Lösungswärmen (differentiale Lösungswärmen) durch die gewöhnlichen (integralen) Lösungswärmen ersetzen, da sie in diesem Fall zusammenfallen.

3. Für kleine Temperaturintervalle, in denen man $\varDelta H$ bzw. $\varDelta U$ konstant setzen oder einen Mittelwert verwenden kann, kann man Gl. (175) und entsprechend auch Gl. (177) bis (179) integrieren; man erhält analog zu Gl. (103) und (104):

$$\log K_{p1} - \log K_{p2} = \frac{-\varDelta H}{4{,}574}(1/T_1 - 1/T_2) \tag{180}$$

$$\text{mit} \quad \varDelta H = 4{,}574 \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log(K_{p1}/K_{p2}) \text{ [cal]}. \tag{181}$$

4. In Fortsetzung der thermodynamischen Gleichungen und Definitionen Gl. (125) bis (150) gelten die folgenden Beziehungen:

Die freie Enthalpie (thermodynamisches Potential) ist:

$$G \equiv H - TS = U - TS + pV, \tag{182}$$

worin $H \equiv U + pV$ die Enthalpie und S die Entropie darstellt.

Die Entropie eines Stoffes bei der Temperatur T ist (p = const) = 1 Atm:

$$S_T^{(p)} = \int_0^T \frac{C_p}{T} \mathrm{d}T + S_0^{(p)}. \tag{183}$$

Die Nullpunktsentropie wird $S_0^{(p)} = 0$ für einheitliche, ideale Festkörper (*Nernst*scher Wärmesatz; *M. Planck; A. Eucken*). (183a)

Besitzt der Körper bei der Temperatur T_u einen Umwandlungspunkt mit der Umwandlungsenthalpie L_u und muß man die Druckabhängigkeit der Entropie (bei Gasen) berücksichtigen, so wird

$$S_T^{(p)} = \int_0^T \frac{C_p}{T} \mathrm{d}T\,^{1)} + \frac{L_u}{T_u} - \int_1^p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p + S_0^{(p)} \tag{184}$$

($L_u/n = l_u$ = Umwandlungsenthalpie pro mol).

Die Entropie wird in cal/grad oder Clausius (Cl) gemessen. Unter der Standardentropie $S_{0\,298}$ versteht man die Entropie pro mol eines Körpers bei 25° C und 1 Atm, also

$$S_{0\,298} = \int_0^{298{,}1} \frac{c_p}{T} \mathrm{d}T \left[+ \sum \frac{l_{ui}}{T_{ui}}\right] \text{ [Cl/mol] oder [cal/(grad mol)]}. \tag{185}$$

Die isotherme und isobare Änderung der freien Enthalpie $\varDelta G = \varDelta H - T\varDelta S$ bei Ablauf einer chemischen Reaktion pro molaren Formelumsatz heißt maximale

---

[1]) Genauer $\int_0^{T_u} \frac{C_{p1}}{T} \mathrm{d}T + \int_{T_u}^{T} \frac{C_{p2}}{T} \mathrm{d}T$, da im allgemeinen C_{p1} in der Phase I vor dem Umwandlungspunkt eine andere Temperaturabhängigkeit besitzt als C_{p2} in der Phase II nach dem Umwandlungspunkt.

N u t z a r b e i t (R e a k t i o n s a r b e i t) [cal/mol] b e i k o n s t a n t e m D r u c k.[1]) Eine Reaktion kann in der Richtung freiwillig ablaufen, in der die Nutzarbeit ΔG negativ ist, also Arbeit vom reagierenden System an die Umgebung abgeführt werden kann. Gleichgewicht herrscht, wenn ΔG beim Umsatz Null ist. Die c h e m i s c h e A f f i n i t ä t ist definiert durch $(-\Delta G)$. (186)

Das Zeichen Δ bedeutet die Differenz der Zustandsgrößen und Reaktionszahlen derjenigen Stoffe, die auf der r e c h t e n Seite der Reaktionsgleichung stehen (positive Glieder) und der entsprechenden Größen solcher Stoffe, die auf der l i n k e n Seite der Reaktionsgleichung stehen (negative Glieder).

Für die Temperaturabhängigkeit von ΔG gilt (bei konstantem Druck):

$$\left(\frac{\partial\, \Delta G}{\partial\, T}\right)_p = -\Delta S^{(p)} = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}\,; \quad \Delta H = \Delta G - T\left(\frac{\partial\, \Delta G}{\partial\, T}\right)_p$$

$$\text{oder} \quad \left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial\, T}\right]_p = \frac{-\Delta H}{T^2} \tag{186a}$$

*Gibbs-Helmholtz*sche Gleichung bei konstantem Druck.

Für die Druckabhängigkeit von ΔG gilt:

$$\left(\frac{\partial\, \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V. \tag{187}$$

Für die Temperaturabhängigkeit von ΔS gilt:

$$\left(\frac{\partial\, \Delta S}{\partial\, T}\right)_p = \frac{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}{T}, \tag{188}$$

wobei ν_i die Reaktionszahlen bedeuten; vgl. Gl. (151) und (154).

Für die Temperaturabhängigkeit von ΔH gilt (vgl. Gl. (150) und 151):

$$\left(\frac{\partial\, \Delta H}{\partial\, T}\right)_p = \Delta \sum \nu_i c_{pi}. \tag{189}$$

Für die Beziehung zwischen der Reaktionsarbeit ΔG und der Gleichgewichtskonstanten K_p Gl. (154) gilt:

$$\Delta G = R\,T \ln \frac{p_E'^{\nu_E} p_F'^{\nu_F} \cdots}{p_A'^{\nu_A} p_B'^{\nu_B} \cdots} - R\,T \ln K_p, \tag{190}$$

wobei die p_i' die Ausgangs- und Enddrucke (also nicht die Gleichgewichtsdrucke) der Komponenten darstellen.

Für den Fall, daß man für alle p_i' einen Einheitsdruck (also zumeist 1 Atm) wählt, wird die Standard-Reaktionsarbeit

$$\Delta G_0 = \Delta H_{0T} - T\Delta S_{0T} = -RT \ln K_p^{\ominus} \quad [\text{cal/mol}]\ (p = 1\,\text{Atm}), \tag{191}$$

also für $K_p^{\ominus}$:

$$\log K_p = -\frac{\Delta H_{0T}}{4{,}574\,T} + \frac{\Delta S_{0T}}{4{,}574} \qquad (p = 1\,\text{Atm}). \tag{192}$$

In Lösungen gilt als Beziehung zwischen der Reaktionsarbeit ΔG und der Gleichgewichtskonstanten $K_{c(\mathrm{Lsg})}$ Gl. (151):

$$\Delta G = R\,T \ln \frac{c_E'^{\nu_E} c_F'^{\nu_F} \cdots}{c_A'^{\nu_A} c_B'^{\nu_B} \cdots} - R\,T \ln K_{c(\mathrm{Lsg})}, \tag{193}$$

[1]) Dieser wichtige Begriff hat bei manchen Autoren ein besonderes Zeichen, z.B. A_{max} bei *W. Feitknecht*, ΔG und A' bei *G. Kortüm*, oder der negative Wert $(-\Delta G)$, bei *A. Eucken* A^{F}.

wobei die c_i' die Ausgangs- und Endkonzentrationen, bzw. in konzentrierten Lösungen die Ausgangs- und Endaktivitäten darstellen.

Für den Fall, daß alle Stoffe in der Ausgangs- und Endkonzentration (Aktivität) $c'_i = 1$ mol/lit vorliegen, wird die Standard-Reaktionsarbeit

$$\varDelta G_0 = -RT \ln K_{c(\text{Lsg})} \text{ [cal/mol]} . \tag{194}$$

5. Die Gl. (192) kann zweckmäßig zur Absolutbestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_p verwendet werden, und zwar in verschiedenen Näherungsstufen. Die Beschreibung schließt sich im wesentlichen an *H. Ulich* an:

Für eine größere Anzahl von Stoffen sind ihre Standardentropien $S_{0\,298}$ bei 25° C und $p = 1$ Atm nach Gl. (185) berechnet worden. Näheres über diese Rechenverfahren siehe *E. Justi*, Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase. Die Ergebnisse sind in Tabellenwerken (vgl. S. 96) zusammengefaßt.

Für $\varDelta H_{0\,T}$ kann man im Hinblick auf Gl. (189), gegebenenfalls unter Berücksichtigung der molaren Umwandlungsenthalpien l_{ui} der Stoffe X_i bei den Umwandlungstemperaturen T_{ui} oberhalb 298° K (= 25° C), setzen:

$$\varDelta H_{0\,T} = \varDelta H_{0\,298} + \int_{298}^{T} \varDelta \sum \nu_i c_{pi} \, dT \, [+ \varDelta \sum \nu_i l_{ui}] \text{ [cal/mol]} . \tag{195}$$

Es bedeutet: $\varDelta H_{0\,298}$ = Standard-Reaktionsenthalpie bei $p = 1$ Atm und bei $T = 298°$ K ($\vartheta = 25°$ C),

$\varDelta \sum \nu_i c_{pi}$ = Differenz der spezifischen Wärmen,

$\varDelta \sum \nu_i l_{ui}$ = Differenz der Umwandlungsenthalpien.

Für $\varDelta S_{0\,T}$ kann man im Hinblick auf Gl. (188), gegebenenfalls unter Berücksichtigung der molaren Umwandlungsentropien l_{ui}/T_{ui} der Stoffe X_i bei den Umwandlungstemperaturen T_{ui} oberhalb 298° K (= 25° C), setzen:

$$\varDelta S_{0\,T} = \varDelta S_{0\,298} + \int_{298}^{T} \frac{\varDelta \Sigma \nu_i c_{pi}}{T} \, dT \left[+ \frac{\varDelta \Sigma \nu_i l_{ui}}{T_{ui}} \right] . \tag{196}$$

Es bedeutet: $\varDelta S_{0\,298} = \varDelta \sum \nu_i S_{0\,298\,i}$ die Standard-Reaktionsentropie, d. h. die Differenz der Standardentropien der Komponenten X_i im Endzustand (rechte Seite der Reaktionsgleichung) und im Ausgangszustand (linke Seite der Reaktionsgleichung) der Reaktion; vgl. auch unter Gl. (185).

1. Näherung. Setzt man in erster Näherung $\varDelta \sum \nu_i c_{pi} = 0$, wozu man genötigt ist, wenn die spezifischen Wärmen von einem oder mehreren Reaktionsteilnehmern unbekannt sind, so wird mit Gl. (195) und (196) der Ausdruck Gl. (192):

$$\log K_p = -\frac{\varDelta H_{0\,298} [+ \varDelta \Sigma \nu_i l_{ui}]}{4{,}574\, T} + \frac{\varDelta S_{0\,298}}{4{,}574} \left[+ \frac{1}{4{,}574} \varDelta \sum \frac{\nu_i l_{ui}}{T_{ui}} \right] . \tag{197}$$

2. Näherung. Sind die spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer bei 25° C oder Mittelwerte zwischen 20° C und 100° C bekannt, so kann man $\varDelta \sum \nu_i c_{pi} = a$ konstant setzen. Durch entsprechende Integration von Gl. (195) und (196) folgt dann:

$$\log K_p = -\frac{\varDelta H_{0\,298} [+ \varDelta \Sigma \nu_i l_{ui}]}{4{,}574\, T} + \frac{\varDelta S_{0\,298}}{4{,}574} \left[+ \frac{1}{4{,}574} \varDelta \sum \frac{\nu_i l_{ui}}{T_{ui}} \right] + \frac{a}{4{,}574} \, F\left(\frac{T}{298}\right) , \tag{198}$$

$$\text{wobei[1]) } F\left(\frac{T}{298}\right) = \ln\left(\frac{T}{298{,}15}\right) + \frac{298{,}15}{T} - 1$$

[1]) F (x) bedeutet „Funktion von x".

ist und in Tabellen ausgerechnet vorliegt; bis 1600°C läßt sich $F\left(\frac{T}{298}\right)$ mit guter Näherung durch $F\left(\frac{T}{298}\right) \approx 0{,}0007\,T - 0{,}20$ wiedergeben.

Im Falle, daß man es mit einem vollständig kondensierten System ohne gasförmige Komponenten zu tun hat, gibt es nach (158) keine Gleichgewichtskonstante. Man muß daher zum Studium des Gleichgewichts auf die Änderung der freien Enthalpie ΔG_0, d. h. auf die Reaktionsarbeit bei konstantem Druck zurückgreifen; vgl. Gl. (191). Danach erhält man ΔG_0, indem man Gl. (198) mit $-2{,}3\,RT = -4{,}574\,T$ multipliziert, in cal/mol:

$$\Delta G_0 = \Delta H_{0\,298}\,[+\,\Delta \sum \nu_i l_{ui}] - T \cdot \Delta S_{0\,298}\left[-\,T\Delta \sum \frac{\nu_i l_{ui}}{T_{ui}}\right] - T \cdot a \cdot F\left(\frac{T}{298}\right). \quad (199)$$

Gleichgewicht besteht, wenn $\Delta G_0 = 0$ ist; bei negativem ΔG_0 geht die Reaktion nach rechts, bei positivem ΔG_0 nach links. (200)

ΔG_0 gilt für den Druck $p = 1$ Atm; vgl. Gl. (191); die Druckabhängigkeit von ΔG gibt Gl. (187).

3. Näherung. Ist $\Delta \sum \nu_i c_{pi}$ stark temperaturabhängig und die Temperaturabhängigkeit bekannt, so läßt sich trotzdem Gl. (198) anwenden, wenn man geeignete Mittelwerte für $a = \Delta \sum \nu_i c_{pi}$ einsetzt.

Man bildet Mittelwerte von $\Delta \sum \nu_i c_{pi}$ für die folgenden Temperaturabschnitte:

1. $\overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{300,\,600}$ von Raumtemperatur bis 600°K,
2. $\overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{600,\,1200}$ von 600°K bis 1200°K,
3. $\overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{1200,\,2400}$ von 1200°K bis 2400°K.

Bei stetigem Verlauf der c_p-Kurven kann man als Mittelwert das Mittel der beiden Randwerte $\Delta \sum \nu_i c_{pi}$ des betreffenden Abschnitts $\left(\text{bezeichnet im Text z.B. mit } \overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{300,600\,(\text{Rand})}\right)$ oder auch den $\Delta \sum \nu_i c_{pi}$-Wert der mittleren Temperatur des Abschnitts, also bei 450°K, 900°K, bzw. 1800°C, verwenden oder besser noch den Mittelwert dieser beiden letzteren Werte nehmen. Man kann auch, insbesondere bei unstetigem Verlauf der c_p-Kurven, nach Auftragung der $\Delta \sum \nu_i c_{pi}$-Werte gegen T den Mittelwert abschätzen.

Aus diesen Mittelwerten berechnet man die folgenden a-Werte:

$$a_{300,\,600} = \overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{300,\,600},$$

$$a_{300,\,1200} = \frac{1}{2}\left(\overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{300,\,600} + \overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{600,\,1200}\right),$$

$$a_{300,\,2400} = \frac{1}{3}\left(\overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{300,\,600} + \overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{600,\,1200} + \overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{1200,\,2400}\right).$$

Je nach der Lage der Reaktionstemperatur T setzt man für a in Gl. (198) die folgenden Werte ein:

für $T =$ 300 bis 450°K $a_{300} = \Delta \sum \nu_i c_{pi}$ bei Raumtemperatur,
für $T =$ 450 bis 550°K den Mittelwert von a_{300} und $a_{300,\,600}$,
für $T =$ 550 bis 1100°K $a_{300,\,600}$,
für $T =$ 1100 bis 1500°K den Mittelwert von $a_{300,\,600}$ und $a_{300,\,1200}$,

für $T = 1500$ bis $2600°$K $a_{300,\,1200}$,

für $T = 2600$ bis $3400°$K den Mittelwert von $a_{300,\,1200}$ und $a_{300,\,2400}$,

für $T = > 3400°$K $a_{300,\,2400}$.

4. Näherung. Wenn der Temperaturverlauf aller in Frage kommenden Molwärmen oberhalb Raumtemperatur gut bekannt ist, erzielt man nach *Eucken* genauere Resultate als mit Gl. (198) auf Grund der nachstehenden Gl. (202); hierbei sind die c_{pi}-Werte für Temperaturen oberhalb 300° K durch eine Interpolationsformel

$$c_{pi} = c_{p0i} + \beta_i T - \gamma_i T^{-2} \tag{201}$$

wiedergegeben.

$$4{,}574 \log K_p = -\frac{\Delta H_0'}{T} + B + 2{,}303\, \Delta \sum \nu_i c_{p0i} \cdot \log T + \frac{T}{2} \Delta \sum \nu_i \beta_i - \frac{1}{2\,T^2} \Delta \sum \nu_i \gamma_i . \tag{202}$$

Hierin bedeutet:

$$\Delta H_0' = \Delta H_{0\,298} - 298\, \Delta \sum \nu_i c_{p0i} - \frac{298^2}{2} \Delta \sum \nu_i \beta_i - \frac{1}{298} \Delta \sum \nu_i \gamma_i , \tag{203}$$

$$\left.\begin{aligned} B = \Delta \sum \nu_i s_{0\,298\,i} - \underbrace{(1 + 2{,}303 \log 298)}_{6{,}699} \Delta \sum \nu_i c_{p0i} - 298\, \Delta \sum \nu_i \beta_i \\ - \frac{1}{2 \cdot 298^2} \Delta \sum \nu_i \gamma_i \left[+ \Delta \sum \nu_i l_{ui} \,(1/T_{ui} - 1/T)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{204}$$

Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Molwärmen technisch wichtiger Gase findet man bei *Justi* l. c.; Angaben über die Konstanten c_{p0}, β_i und γ_i finden sich bei *Eucken*, Chemieingenieur Bd. III_1, S. 102, 103.

In den 1. bis 4. Näherungen sind in eckigen Klammern Glieder von der Form $\Delta \sum \nu_i l_{ui} \,(1/T_{ui} - 1/T)$ beigefügt; sie sind zu berücksichtigen, wenn zwischen der Raumtemperatur und der Gleichgewichtstemperatur Phasenänderungen (Verflüssigung, Verdampfen, Umwandlung) irgendwelcher Komponenten X_i mit den zugehörigen molaren Umwandlungswärmen l_{ui} bei Umwandlungstemperaturen T_{ui} eintreten.

Die exakt gültige Formel für $\log K_{p0}$ wird im allgemeinen, wenn die Werte für die Standardentropien $S_{i\,298}$ bekannt sind, nicht verwendet. Sie lautet:

$$\begin{aligned} \log K_p = & -\frac{\Delta H_0}{4{,}574\, T} + \frac{\log T}{1{,}986} \Delta \sum_{\text{gas}} \nu_i c_{p0i} + \frac{1}{4{,}574} \int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \int_0^T \Delta \sum_{\text{gas}} \nu_i c_{pTi(\text{gas})}\, \mathrm{d}T \\ & + \frac{1}{4{,}574} \int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \int_0^T \Delta \sum_{\text{kond}} \nu_i c_{pi(\text{kond})}\, \mathrm{d}T + \Delta \sum \nu_i j_i \\ & \left[+ \frac{1}{4{,}574} \Delta \sum \nu_i l_{ui} \,(1/T_{ui} - 1/T)\right]. \end{aligned} \tag{205}$$

Hierin bedeutet ΔH_0 die Reaktionsenthalpie bei $T = 0°$ K in cal/mol:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{0\,298} - \int_0^{298} \Delta \sum \nu_i c_{pi}\, \mathrm{d}T . \tag{206}$$

c_{p0i} ist der temperaturunabhängige Bestandteil der spezifischen Wärmen gasförmiger Komponenten, $c_{pTi(\text{gas})}$ der temperaturabhängige Bestandteil, $c_{pTi(\text{kond})}$ die spezifische Wärme von kondensierten Bodenkörpern, j_i sind die sogenannten chemischen Konstanten. Wegen Verwendung dieser Gleichung, Auswertung der Integrale und Bestimmung der chemischen Konstanten sei auf *Eucken-Jakob*, Chemieingenieur, Bd. III_1 verwiesen.

*Aufgabe 116

Nach experimentellen Untersuchungen gilt für die Gleichgewichtskonstante K_p des Ammoniakgleichgewichtes,

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3,$$

bei 500°C: $\log K_p/\text{Atm}^{-2} = -4{,}80$,
bei 600°C: $\log K_p/\text{Atm}^{-2} = -5{,}64$.

a) Wie groß ist die Reaktionsenthalpie ΔH in diesem Temperaturbereich? b) Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante für 530°C?

Lösung 116. Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie verwendet man Gl. (181). Einsetzen ergibt:

$$\Delta H = 4{,}574 \cdot \frac{873 \cdot 773}{873 - 773}[-5{,}64 - (-4{,}80)] = \mathbf{-25\,930\ cal/mol.} \qquad \text{(a)}$$

Die Reaktion ist demnach exotherm.

Unter Benutzung des gewonnenen Wertes für ΔH berechnet man mit Hilfe von Gl. (180) die Gleichgewichtskonstante bei 530°C = 803°K. Man hat:

$$\log \boldsymbol{K_{803}}/\mathbf{Atm^{-2}} = -4{,}80 - \frac{(-25\,930)}{4{,}574}(1/803 - 1/773)$$

$$= -4{,}80 - 0{,}274 = -5{,}074 = \mathbf{0{,}926 - 6}$$

$$\text{oder} \quad \boldsymbol{K_p}\ \mathbf{(bei\ 530°\ C) = 8{,}433 \cdot 10^{-6}\ Atm^{-2}}. \qquad \text{(b)}$$

Bemerkung: Wenn die Reaktionsenthalpie ΔH nicht interessiert, so läßt sich ein Zwischenwert für $\log K_p$ meist schneller graphisch durch Intrapolation der $\log K_p \to 1/T$-Kurve ermitteln. Im obigen Beispiel würde man die Kurvenpunkte: $-5{,}64$ (Ordinate), $1/873 = 1{,}1455 \cdot 10^{-3}$ (Abszisse), und $-4{,}80$, $1/773 = 1{,}2937 \cdot 10^{-3}$ verbinden und den Ordinatenwert für die Abszisse $1/803 = 1{,}2453 \cdot 10^{-3}$ aufsuchen; man findet hierfür $-5{,}075$.

*Aufgabe 117

Es wurde der Bildungsgrad x (in Vol.- oder Mol-%) von NO aus Luft (20,93 Vol.-% O_2, 78,10 Vol.-% N_2) für die Reaktion $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO$ bestimmt, und zwar

bei $T = 1811$°K zu $x_1 = 0{,}37$%,
bei $T = 2195$°K zu $x_2 = 0{,}97$%,
bei $T = 2695$°K zu $x_3 = 2{,}23$%.

Berechne aus diesen Meßergebnissen die molare Bildungsenthalpie von NO ΔH^B_{NO} in diesem Temperaturbereich.

Lösung 117. Das Gleichgewicht ist druckunabhängig, da die Summe der Reaktionszahlen der Reaktionsgleichung $\Delta\Sigma\nu_i = 1 - 1/2 - 1/2 = 0$ ist; also $K_p = K_c = K_x$. Mißt man unter diesen Umständen die Konzentrationen der Einfachheit halber z.B. in Mol- oder Vol.-%, so gilt für den Ansatz des Massenwirkungsgesetzes:

NO: ursprünglich 0 %, im Gleichgewicht x%,

O_2: ursprünglich 20,93%, im Gleichgewicht $20{,}93 - \frac{x}{2}$ %,

N_2: ursprünglich 78,10%, im Gleichgewicht $78{,}10 - \frac{x}{2}$ %;

$$\text{also } K_p = \frac{x}{(20{,}93 - x/2)^{\frac{1}{2}} \cdot (78{,}10 - x/2)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{und } \log K_p = \log x - \frac{1}{2}\log(20{,}93 - x/2) - \frac{1}{2}\log(78{,}10 - x/2). \qquad \text{(a)}$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhält man für (a) mit

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= 0{,}37: \log K_{p\,(1811)} = 0{,}9639 - 3,\ 1/T = 1/1811 = 5{,}522 \cdot 10^{-4};\\ x_2 &= 0{,}97: \log K_{p\,(2195)} = 0{,}3865 - 2,\ 1/T = 1/2195 = 4{,}556 \cdot 10^{-4};\\ x_3 &= 2{,}23: \log K_{p\,(2695)} = 0{,}7566 - 2,\ 1/T = 1/2695 = 3{,}711 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(b)}$$

Einsetzen der Werte in Gl. (181) ergibt

durch Kombination von x_2 und x_1

$$\Delta H_{\mathrm{NO}}^{B} = \frac{4{,}574\,[0{,}3865 - 2 - (0{,}9639 - 3)]}{(5{,}522 - 4{,}556)\,10^{-4}} = +20{,}01\ \mathbf{kcal\ mol^{-1}}, \qquad \text{(c)}$$

durch Kombination von x_3 und x_2

$$\Delta H_{\mathrm{NO}}^{B} = \frac{4{,}574\,(0{,}7566 - 0{,}3865)}{(4{,}566 - 3{,}711)\,10^{-4}} = +20{,}05\ \mathbf{kcal\ mol^{-1}}. \qquad \text{(d)}$$

Die Bildungsenthalpie von NO ist demnach im Temperaturbereich von 1800 bis 2700° K $\Delta H_{\mathrm{NO}}^{B} = +20$ kcal mol^{-1}; die Reaktion ist also endotherm.

Bemerkung: Die Bildungsenthalpie unter Normalbedingungen (25°C) ist $\Delta H_{\mathrm{NO}}^{B} = +21{,}6$ kcal mol^{-1}.

*Aufgabe 118

Die Löslichkeit der Benzoesäure ist 0,21 g in 100 g Wasser bei 10° C, 0,29 g in 100 g Wasser bei 20° C und 0,41 g in 100 g Wasser bei 30° C. Man berechne die molare Lösungswärme bei 20° C. Die Benzoesäure ist in Wasser praktisch undissoziiert.

Lösung 118. Man verwendet die Gl. (177) in der integrierten Form analog der Gl. (181). Für die Rechnung ist der Maßstab, mit der die Konzentration gemessen wird, unwesentlich, da in Gl. (181) nur das Verhältnis der Konzentrationen eingeht.

Für den Temperaturbereich von 10 bis 20° C gilt:

$$^{d}l^{*} = \frac{4{,}574 \log (0{,}29/0{,}21)}{(1/273 - 1/283)} = \frac{4{,}574 \cdot 0{,}1402}{0{,}121 \cdot 10^{-3}} = +5{,}3\ \mathbf{kcal\ mol^{-1}}; \qquad \text{(a)}$$

für den Bereich von 20 bis 30° C gilt:

$$^{d}l^{*} = \frac{4{,}574 \log (0{,}41/0{,}29)}{1/283 - 1/293} = \frac{4{,}574 \cdot 0{,}1504}{0{,}113 \cdot 10^{-3}} = +6{,}1\ \mathbf{kcal\ mol^{-1}}. \qquad \text{(b)}$$

Der Mittelwert der Lösungswärme für 20° C ist daher $\frac{5{,}3 + 6{,}1}{2} = \mathbf{5{,}7\ kcal\ mol^{-1}}$. (c)

Der experimentelle Wert liegt bei 6,5 kcal mol^{-1}.

Aufgabe 119

Man berechne aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit die molare Lösungswärme von Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, und von Thalliumchlorid, TlCl.

Die Löslichkeit von $HgCl_2$ beträgt

bei 0° C: 4,29 g/100 g H_2O,
bei 20° C: 6,6 g/100 g H_2O.

Die Löslichkeit von TlCl beträgt

bei 0° C: 0,17 g/100 g H_2O,
bei 20° C: 0,32 g/100 g H_2O.

Beide Stoffe sind schwerlöslich; $HgCl_2$ ist in wässeriger Lösung praktisch undissoziiert; TlCl ist dagegen praktisch völlig in Ionen dissoziiert. Die Berechnung im letzteren Fall ist also über die Gleichgewichtskonstante bei Gegenwart eines Bodenkörpers [vgl. (158)], also über das sogenannte Löslichkeitsprodukt L, auszuführen.

Lösung 119. Für das in Lösung undissoziierte $HgCl_2$ benutzt man wie in Aufgabe 118 die integrierte Form der Gl. (177) analog der Gl. (181). Man hat

$$^{d}l^{*}_{HgCl_2} = \frac{4{,}574 \log(6{,}6/4{,}29)}{1/273 - 1/293} = \frac{4{,}574 \cdot 0{,}1871}{0{,}25 \cdot 10^{-3}} = +3420 \text{ cal mol}^{-1}. \tag{a}$$

Die experimentelle Messung ergab $+3520$ cal mol^{-1}.

Für die gesättigte wässerige Lösung von TlCl, die also festes TlCl als Bodenkörper enthält, gilt das Massenwirkungsgesetz in der Form: $c_{Tl^+} \cdot c_{Cl^-} = L =$ Löslichkeitsprodukt. Da TlCl praktisch völlig dissoziiert ist, wird $c_{Tl^+} = c_{Cl^-} = c^{*}_{TlCl\,(total)}$. Demnach wird $L = c^{*2}_{TlCl\,(total)}$ und nach Gl. (175):

$$\frac{\partial \ln L}{\partial T} = \frac{2\,\partial \ln c^{*}_{TlCl}}{\partial T} = \frac{\Delta U}{R T^2} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \ln c^{*}_{TlCl}}{\partial T} = \frac{\frac{\Delta U}{2}}{R T^2}, \tag{b}$$

d. h. in diesem Fall ergibt der übliche Temperaturkoeffizient der Löslichkeit [Gl. (177)] oder die integrierte Form analog Gl. (181) nicht den ganzen Wert der molaren Lösungswärme für die Auflösung von einem Mol fester Substanz (TlCl) zur wässerigen Lösung von Tl^+- und Cl^--Ionen, sondern nur deren halben Wert. Da der Maßstab für die Konzentrationsmessung wegen des Auftretens eines Verhältnisses L_1/L_2 oder c_1^*/c_2^* unwesentlich ist, hat man:

$$\Delta U = {}^{d}l^{*}_{TlCl} = 2 \cdot 4{,}574 \cdot \frac{\log(0{,}32/0{,}17)}{1/273 - 1/293} = \frac{2 \cdot 4{,}574 \cdot 0{,}2747}{0{,}25 \cdot 10^{-3}} = 10\,100 \text{ cal mol}^{-1}. \tag{c}$$

Die experimentelle Messung ergibt 10300 cal mol^{-1}.

*Aufgabe 120

Es soll die Gleichgewichtskonstante ($\log K_p/\text{Atm}^{-1}$) des *Deacon*-Prozesses

$$4\,HCl + O_2 = 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$$

bei der Temperatur 450° C und 650° C ermittelt werden.

Zu ihrer Ermittelung findet man in Tabellenwerken (vgl. S. 96) die folgenden Zahlenwerte:

Bildungsenthalpien: $\Delta H^B_{HCl} = -21{,}9$ kcal mol^{-1},
bei 25° C $\Delta H^B_{H_2O\,(gas)} = -57{,}80$ kcal mol^{-1}.

Standardentropien: $S_{0\,298\,(HCl)} = 44{,}66$ Cl/mol, $S_{0\,298\,(Cl_2)} = 53{,}32$ Cl/mol,
$S_{0\,298\,(O_2)} = 49{,}02$ Cl/mol, $S_{0\,298\,(H_2O\,gas)} = 45{,}14$ Cl/mol.

Molwärmen: $c_{p(HCl)}$ bei 300° K = 6,96 cal/(grad mol)
bei 450° K = 7,00 cal/(grad mol)
$c_{p(O_2)}$ bei 300° K = 7,02 cal/(grad mol)
bei 450° K = 7,31 cal/(grad mol)
$c_{p(Cl_2)}$ bei 300° K = 8,07 cal/(grad mol)
bei 450° K = 8,50 cal/(grad mol)
$c_{p(H_2O\,gas)}$ bei 300° K = 8,00 cal/(grad mol)
bei 450° K = 8,26 cal/(grad mol).

Man berechne der Reihe nach die 1., 2. und 3. Näherung.

Lösung 120. Aus den Bildungsenthalpien läßt sich die Reaktionsenthalpie bei 298° K als $\Delta H_{0\,298}$ nach (146) berechnen. Man hat:

$$\Delta H_{0\,298} = 2\,\Delta H^B_{H_2O\,(gas)} - 4\,\Delta H^B_{HCl} = 2 \cdot (-57{,}80) - 4 \cdot (-21{,}9) = -28{,}0\,\text{kcal/mol}. \quad (a)$$

In gleicher Weise gewinnt man die Reaktionentropie $\Delta S_{0\,298}$ aus den Standardentropien:

$$\Delta S_{0\,298} = 2 \cdot 53{,}32 + 2 \cdot 45{,}14 - 4 \cdot 44{,}66 - 49{,}02 = -30{,}74\ \text{Cl/mol}. \quad (b)$$

Hiermit erhält man nach Gl. (197) in 1. Näherung:

für 450° C, $T = 723°$ K

$$\log \boldsymbol{K_p}/\text{Atm}^{-1} = \frac{-(-28\,000)}{4{,}574 \cdot 723} + \frac{(-30{,}74)}{4{,}574} = \boldsymbol{+1{,}744}; \quad (c)$$

für 650° C, $T = 923°$ K

$$\log \boldsymbol{K_p}/\text{Atm}^{-1} = \frac{-(-28\,000)}{4{,}574 \cdot 923} + \frac{(-30{,}74)}{4{,}574} = \boldsymbol{-0{,}091}. \quad (d)$$

2. Näherung:

Hierfür hat man nach Gl. (198) noch $a = \Delta \sum \nu_i\, c_{pi}$ und $\mathrm{F}\left(\frac{T}{298}\right)$ zu berechnen. Mit Hilfe der c_{pi} bei 300° K erhält man:

$$\begin{aligned} a &= 2\,c_{p(Cl_2)} + 2\,c_{p(H_2O)} - 4\,c_{p(HCl)} - c_{p(O_2)} \\ &= 16{,}14 + 16{,}00 - 27{,}84 - 7{,}02 = -2{,}72 \end{aligned} \quad (e)$$

$$\frac{\mathrm{F}\left(\frac{723}{298}\right)}{4{,}574} = 0{,}0650; \quad \frac{\mathrm{F}\left(\frac{923}{298}\right)}{4{,}574} = 0{,}0990; \quad (f)$$

somit nach Gl. (198) mit den Ergebnissen der 1. Näherung:

für 450° C

$$\log \boldsymbol{K_p}/\text{Atm}^{-1} = +1{,}744 + (-2{,}72) \cdot 0{,}0650 = \boldsymbol{+1{,}567}; \quad (g)$$

für 650° C

$$\log \boldsymbol{K_p}/\text{Atm}^{-1} = -0{,}091 + (-2{,}72) \cdot 0{,}0990 = \boldsymbol{-0{,}361}. \quad (h)$$

3. Näherung:

Der Mittelwert $\overline{\Delta \sum \nu_i\, c_{pi}}^{300,\,600}$ kann durch den Wert für 450° K ersetzt werden. Man hat dann:

$$\Delta \sum \nu_i\, c_{pi}^{450} = 2 \cdot 8{,}50 + 2 \cdot 8{,}26 - 4 \cdot 7{,}00 - 7{,}31 = -1{,}79 = a_{300,\,600}. \quad (i)$$

Im Temperaturbereich von 550 bis 1100° K hat man diesen Wert für a in die Gl. (198) einzusetzen. Man erhält somit:

für 450° C

$$\log \boldsymbol{K_p}/\text{Atm}^{-1} = +1{,}744 + (-1{,}79) \cdot 0{,}0650 = \boldsymbol{+1{,}628}; \quad (k)$$

für 650° C

$$\log \boldsymbol{K_p}/\text{Atm}^{-1} = -0{,}091 + (-1{,}79) \cdot 0{,}0990 = \boldsymbol{-0{,}268}. \quad (l)$$

Bemerkung: Die beobachteten Werte für $\log K_p/\text{Atm}^{-1}$ des Deaconprozesses sind für 450° C $\log K_p/\text{Atm}^{-1} = +1{,}41$, für 650° C $\log K_p/\text{Atm}^{-1} = -0{,}40$.

*Aufgabe 121

Es soll der Sauerstoff-Zersetzungsdruck bei 1200°C von braunem Eisenoxyd, Fe_2O_3, möglichst genau rechnerisch abgeschätzt werden.

Fe_2O_3 lagert sich bei höheren Temperaturen in Fe_3O_4 um nach der Gleichung:

$$6\,\underset{\text{(fest)}}{Fe_2O_3} = 4\,\underset{\text{(fest)}}{Fe_3O_4} + O_2 .$$

Fe_2O_3 hat einen Umwandlungspunkt bei 675°C (hexag. → regul.), Umwandlungsenthalpie $l_u = +0{,}10$ kcal/mol.

β-Fe_3O_4 hat einen Umwandlungspunkt bei 750°C ($\beta \rightarrow \alpha$), Umwandlungsenthalpie $l_u = +0{,}10$ kcal/mol.

Zur Berechnung des Gleichgewichts findet man in den Tabellenwerken (vgl. S. 96) die folgenden Zahlenwerte:

Bildungsenthalpien bei 25°C: $\Delta H^B_{Fe_2O_3} = -196{,}9$ kcal/mol, $\Delta H^B_{\beta-Fe_3O_4} = -266{,}9$ kcal/mol.

Standardentropien (25°C, 1 Atm): $S_{0\,298\,(Fe_2O_3)} = 21{,}5$ Cl/mol, $S_{0\,298\,(\beta-Fe_3O_4)} = 35{,}0$ Cl/mol, $S_{0\,298\,(O_2)} = 49{,}02$ Cl/mol.

Molwärmen: [cal/(grad mol)]	300° K	450° K	600° K	900° K	1200° K
$c_{p\,(Fe_2O_3)}$	24,3	29,7	33,7	37,9	38,0
$c_{p\,(\beta-Fe_3O_4)}$	35,0	43,9	50,7	57,4	58
$c_{p\,(O_2)}$	7,02	7,31	7,68	8,22	8,53

Lösung 121. Da nur Sauerstoff gasförmig ist, die übrigen Reaktionsteilnehmer aber fest sind, so gilt das Massenwirkungsgesetz in der Form:

$$p_{O_2} = K_p\,[\text{Atm}] \quad \text{oder} \quad \log p_{O_2} = \log K_p , \tag{a}$$

wobei $\log K_p$ nach Gl. (198) zu berechnen ist. Somit

$$\left.\begin{aligned}\log p_{O_2}/\text{Atm} &= \log K_p/\text{Atm}\\ &= -\frac{\Delta H_{0\,298} + \Delta \sum \nu_i l_{ui}}{4{,}574\,T} + \frac{\Delta S_{0\,298}}{4{,}574} + \frac{1}{4{,}574}\,\Delta \sum \frac{\nu_i l_{ui}}{T_{ui}} + \frac{a\,F\left(\frac{T}{298}\right)}{4{,}574} .\end{aligned}\right\} \tag{b}$$

$$\Delta H_{0\,298} = 4 \cdot (-266{,}9) - 6 \cdot (-196{,}9) = +113{,}8 \text{ kcal/mol [nach (146)]}, \tag{c}$$

$$\Delta \sum \nu_i l_{ui} = 4 \cdot (+0{,}10) - 6 \cdot (+0{,}10) = -0{,}2 \text{ kcal/mol}, \tag{d}$$

$$T = 1200 + 273 = 1473°\text{ K}, \tag{e}$$

$$\Delta S_{0\,298} = 4 \cdot 35{,}0 + 49{,}02 - 6 \cdot 21{,}5 = 60{,}02 \text{ Cl/mol}, \tag{f}$$

$$\Delta \sum \frac{\nu_i l_{ui}}{T_{ui}} = \frac{4 \cdot 100}{1023} - \frac{6 \cdot 100}{948} = -0{,}24 \text{ Cl/mol}. \tag{g}$$

Denn die Umwandlungswärmen sind bei beiden Komponenten $l_u = +0{,}1$ kcal/mol $= 100$ cal/mol und die Umwandlungstemperaturen für Fe_3O_4: $T_u = 750 + 273$

$= 1023°$ K und für Fe_2O_3: $T_u = 675 + 273 = 948°$ K. Die Kilogrammkalorien müssen in Kalorien umgeschrieben werden.

$$F\left(\frac{1473}{298}\right) / 4{,}574 = 0{,}175. \tag{h}$$

Zur Ermittelung des Faktors a [cal/(grad mol)] müssen eine Anzahl von Mittelwerten berechnet werden:

$a_{300,\,600}$ als Mittelwert von $\Delta \sum \nu_i c_{pi}^{450}$ und von $\overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{300,\,600\,(\text{Rand})}$,

d.i. der Mittelwert der beiden Randwerte $\Delta \sum \nu_i c_{pi}^{600}$ und $\Delta \sum \nu_i c_{pi}^{300}$.

$$\Delta \sum \nu_i c_{pi}^{450} = 4 \cdot 43{,}9 + 7{,}31 - 6 \cdot 29{,}7 = 4{,}71,$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta \sum \nu_i c_{pi}^{600} &= 4 \cdot 50{,}7 + 7{,}68 - 6 \cdot 33{,}7 = 8{,}28 \\ \Delta \sum \nu_i c_{pi}^{300} &= 4 \cdot 35 \quad + 7{,}02 - 6 \cdot 24{,}3 = 1{,}22 \end{aligned}\right\} \text{Mittel} = 4{,}75 = \overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{300,600\,(\text{Rand})}.$$

$$\text{Mittel: } \frac{4{,}71 + 4{,}75}{2} = 4{,}73 = a_{300,\,600}. \tag{i}$$

$a_{300,\,1200}$ als Mittelwert von

$$\frac{1}{2}\left(\Delta \sum \nu_i c_{pi}^{450} + \Delta \sum \nu_i c_{pi}^{900}\right) = \frac{1}{2}(4{,}71 + 10{,}42) = 7{,}56$$

und von

$$\frac{1}{2}\left(\overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{300,\,600\,(\text{Rand})} + \overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{600,\,1200\,(\text{Rand})}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(4{,}75 + \frac{12{,}53 + 8{,}28}{2}\right) = 7{,}58.$$

$$\text{Mittel: } \frac{7{,}56 + 7{,}58}{2} = 7{,}57 = a_{300,\,1200}. \tag{k}$$

Es ist nämlich

$$\Delta \sum \nu_i c_{pi}^{900} = 4 \cdot 57{,}4 + 8{,}22 - 6 \cdot 37{,}9 = 10{,}42,$$

$$\Delta \sum \nu_i c_{pi}^{1200} = 4 \cdot 58 \quad + 8{,}53 - 6 \cdot 38 \quad = 12{,}53.$$

Im Temperaturbereich 1100 bis 1500° K soll für a der Mittelwert von $a_{300,\,600}$ und $a_{300,\,1200}$ verwendet werden, also $a = \frac{4{,}73 + 7{,}57}{2} = 6{,}15$ cal/(grad mol). (l)

Hiermit sind die zum Einsetzen in die Formel für $\log p_{O_2}$ benötigten Zahlenwerte ermittelt. Einsetzen von (c) bis (l) in (b) ergibt:

$$\log p_{O_2}/\text{Atm} = -\frac{(113\,800 - 200)}{4{,}574 \cdot 1473} + \frac{60{,}02}{4{,}574} + \frac{(-0{,}24)}{4{,}574} + 0{,}175 \cdot 6{,}15$$

$$= -2{,}716 = \mathbf{0{,}284 - 3};\ \mathbf{p_{O_2} = 1{,}92 \cdot 10^{-3}\,Atm}$$

$$\text{oder} \quad 1{,}92 \cdot 10^{-3} \cdot 760 = \mathbf{1{,}46\,mm\,Hg}. \tag{m}$$

Bemerkung: Die experimentell ermittelten Dissoziationsdrucke von Fe_2O_3 sind:

bei 1150° C 0,5 mm Hg,
bei 1200° C 1,0 mm Hg,
bei 1260° C 2,0 mm Hg.

*Aufgabe 122

Das weiße Zinn wandelt sich etwas tiefer als Zimmertemperatur in eine allotrope Modifikation, das graue bröckelige Zinn, um, eine Erscheinung, die als Zinnpest bezeichnet wird und die Zinngeräte zerstört, wenn sie längere Zeit bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden. Es soll die Umwandlungstemperatur möglichst genau rechnerisch abgeschätzt werden. In den Tabellenwerken (vgl. S. 96) findet man die folgenden Zahlenwerte:

Bildungsenthalpien bei 25° C: $\Delta H^B_{Sn\,(weiß)} = 0$, $\Delta H^B_{Sn\,(grau)} = -525$ cal/mol;

Standardentropien: $S_{0\,298\,(Sn,\,weiß)} = 12{,}5$ Cl/mol, $S_{0\,298\,(Sn,\,grau)} = 10{,}7$ Cl/mol;

Molwärmen [cal/(grad mol)]: $c_{p\,(Sn,\,weiß)} = 6{,}25$ bei Zimmertemperatur, $c_{p\,(Sn,\,grau)} = 6{,}15$ bei Zimmertemperatur.

Lösung 122. Wir betrachten die Reaktion: Sn(weiß) = Sn(grau). Es handelt sich hier um ein vollständig kondensiertes System. Daher verwenden wir Gl. (199) und stellen die Temperatur fest, bei welcher $\Delta G_0 = 0$ wird. Man hat:

$$\Delta G_0 = \Delta H_{0\,298} - T\,\Delta S_{0\,298} - T\,a\,\mathrm{F}\left(\frac{T}{298}\right), \text{ und nach (146)} \quad \text{(a)}$$

$$\Delta H_0 = -525 - 0 = -525 \text{ cal/mol}, \quad \Delta S_{0\,298} = 10{,}7 - 12{,}5 = -1{,}8 \text{ Cl/mol},$$

$$a_{300} = \Delta \sum \nu_i c_{pi} = 6{,}15 - 6{,}25 = -0{,}1 \text{ cal/(grad mol)}.$$

$\mathrm{F}\left(\frac{T}{298}\right)$ liegt im Gebiet von 0° C bis 25° C zwischen 0,0041 und 0; maximal kann daher der Summand $-T\,a\,\mathrm{F}\left(\frac{T}{298}\right)$ nur den Betrag von $273 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}0041 = 0{,}11$ cal/mol ausmachen, ist also im obigen Fall in diesem Bereich praktisch zu vernachlässigen.

Somit gilt $\Delta G_0 \approx -525 + T \cdot 1{,}8 = 0$ für den Gleichgewichtszustand, (b)

$$\text{oder} \quad \boldsymbol{T \approx \frac{525}{1{,}8} = 292^\circ \text{ K bzw. } 19^\circ \text{ C}}. \quad \text{(c)}$$

ΔG_0 wird negativ bei Temperaturen unter 19°C; in diesem Gebiet geht also die Reaktion nach rechts zum grauen Zinn. ΔG_0 wird positiv über 19°C; bei höheren Temperaturen wird also die weiße, metallische Modifikation von Zinn stabil.

Experimentelle Untersuchungen ergaben für den Umwandlungspunkt 18°C. Die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist als zufällig anzusehen, da, wie man nach der obigen Gleichung erkennt, der Wert sehr stark von der Änderung der Reaktionsentropie (—1,8 Cl/mol) abhängt, in der schon die Stelle nach dem Komma unsicher ist.

Aufgabe 123

Es soll untersucht werden: a) ob eine Umwandlung von Graphit in Diamant ($C_{Graphit} = C_{Diamant}$) bei Atmosphärendruck möglich ist; b) unter welchen Drucken eine solche Umwandlung bei Raumtemperatur (300°K), bei 327°C (600°K), bei 727°C (1000°K) und bei 1227°C (1500°K) erzwungen werden kann.

Aus den Tabellenwerken (vgl. S. 96) entnimmt man die folgenden Zahlenwerte:

Bildungsenthalpien: bei 25° C $\Delta H^B_{C\,(\mathrm{Graphit})} = 0$, $\Delta H^B_{C\,(\mathrm{Diamant})} = +453$ cal/mol;

Standardentropien: $S_{0\,298\,(\mathrm{Graphit})} = 1{,}365$ Cl/mol, $S_{0\,298\,(\mathrm{Diamant})} = 0{,}585$ Cl/mol;

Molwärmen:	300° K	450° K	600° K	900° K	1200° K	
Graphit:	2,09	3,28	4,05	4,89	5,34	cal/(grad mol)
Diamant:	1,52	3,00	3,92	4,92	5,52	cal/(grad mol)

Dichte von Graphit $= 2{,}260$ g/cm³,
Dichte von Diamant $= 3{,}513$ g/cm³.
Umrechnungsfaktor: 1 cm³ Atm $= 0{,}02421$ cal.

Der Kompressibilitätseinfluß darf, wie man zeigen kann, vernachlässigt werden.

Der isotherme kubische Kompressibilitätskoeffizient $k = -\frac{1}{V}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}\right)_T$ ist

für Diamant $k = 0{,}165 \cdot 10^{-6}$ Atm⁻¹
für Graphit $k =$ rd. $3 \cdot 10^{-6}$ Atm⁻¹
} mit steigendem Druck und mit steigender Temperatur fallend (im einzelnen unbekannt).

Lösung 123. Da es sich bei der Reaktion: $C_{\mathrm{Graphit}} = C_{\mathrm{Diamant}}$ um ein vollständig kondensiertes System handelt, hat man wie in Aufgabe 122 auf die maximale Nutzarbeit bei konstantem Druck ΔG Gl. (199) zurückzugreifen. Wie in Aufgabe 122 gilt für Atmosphärendruck:

$$\Delta G_0 = \Delta H_{0\,298} - T\,\Delta S_{0\,298} - T\,a\,\mathrm{F}\left(\frac{T}{298}\right). \tag{a}$$

Bei der Verwendung hoher Drucke ist noch die Druckabhängigkeit von ΔG zu berücksichtigen nach Gl. (187):

$$\left(\frac{\partial\,\Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V. \tag{b}$$

ΔV bedeutet hier die Differenz der Molvolumina der Reaktionskomponenten, $v_{\mathrm{Diamant}} - v_{\mathrm{Graphit}}$; Molvolumen $= \frac{\mathrm{Molgewicht}}{\mathrm{Dichte}}$ [cm³/mol]. Bei Vernachlässigung der Kompressibilität ist $\Delta V = \Delta V_0$ eine druckunabhängige Konstante; man erhält daher durch Integration von (b):

$$\left.\begin{aligned}\Delta G - \Delta G_0 &= \int_{1\,\mathrm{Atm}}^{p\,\mathrm{Atm}} \Delta V\,\mathrm{d}p = \Delta V_0 (p-1) \approx \Delta V_0\,p \text{ bei hohen Drucken } p \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{(in cm}^3\text{ Atm/mol)} \\ &= 0{,}02421\,\Delta V_0\,p \text{ (in cal/mol)}.\end{aligned}\right\} \tag{c}$$

Somit ergibt sich bei Berücksichtigung der Druckwirkung durch Kombination von (a) und (c):

$$\Delta G = \Delta H_{0\,298} - T\,\Delta S_{0\,298} - T\,a\,\mathrm{F}\left(\frac{T}{298}\right) + 0{,}02421\,\Delta V_0\,p\,[\mathrm{cal/mol}]. \tag{d}$$

Nunmehr muß man die Koeffizienten der Gleichungen (a) und (d) berechnen:

$$\Delta H_{0\,298} = +453 - 0 = +453\,\mathrm{cal/mol}\ [\text{nach } (146)],$$

$$\Delta S_{0\,298} = 0{,}585 - 1{,}365 = -0{,}78\,\mathrm{Cl/mol},$$

$$\Delta V_0 = \frac{12{,}01}{3{,}513} - \frac{12{,}01}{2{,}260} = 3{,}418 - 5{,}314 = -1{,}896\,\mathrm{cm^3/mol}.$$

(Molgewicht von C = 12,01)

$T = 300°$ K:

$$a = a_{300} = \Delta \sum \nu_i c_{pi}^{300} \text{ für Raumtemperatur} = 1{,}52 - 2{,}09 = -0{,}57,$$

$$F\left(\frac{T}{298}\right) \approx 0.$$

$$T = 600° \text{ K}: \quad a_{600} = \Delta \sum \nu_i c_{pi}^{600} = 3{,}92 - 4{,}05 = -0{,}13,$$

$$\left.\begin{array}{ll} a = a_{300,600} = \overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{300,600\,(\text{Rand})} = \dfrac{-0{,}13 - 0{,}57}{2} = -0{,}35 & \\ \text{oder} \quad a = \Delta \sum \nu_i c_{pi}^{450} = +3{,}00 - 3{,}28 = -0{,}28 & \end{array}\right\} \text{Mittel: } -0{,}31_5,$$

$$T\,F\left(\frac{T}{298}\right) = 118.$$

$T = 1000°$ K:

$$a = a_{300,600} = -0{,}31_5, \quad T\,F\left(\frac{T}{298}\right) = 508.$$

$$T = 1500° \text{ K}: \quad a_{1200} = \Delta \sum \nu_i c_{pi}^{1200} = 5{,}52 - 5{,}34 = 0{,}18.$$

$$1. \quad a = a_{300,1200} = \frac{1}{2}\left(\overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{300,600\,(\text{Rand})} + \overline{\Delta \sum \nu_i c_{pi}}^{600,1200\,(\text{Rand})}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(-0{,}35 + \frac{+0{,}18 - 0{,}13}{2}\right) = \frac{1}{2}(-0{,}35 + 0{,}025) = -0{,}16$$

$$\text{oder} \quad a = \frac{1}{2}\left(\Delta \sum \nu_i c_{pi}^{450} + \Delta \sum \nu_i c_{pi}^{900}\right) = \frac{1}{2}(-0{,}28 + 0{,}03) = -0{,}12$$

Mittel: $-0{,}14$.

$$2. \quad a = \text{Mittelwert von } a_{300,600} \text{ und } a_{300,1200} = \frac{-0{,}31_5 - 0{,}14}{2} = -0{,}23,$$

Mittel aus 1. und 2. ergibt schließlich $a = -0{,}18$ cal/(grad mol),

$$T\,F\left(\frac{T}{298}\right) = 1222.$$

a) Setzt man die errechneten Koeffizienten in (a) für Atmosphärendruck ein, so erkennt man, daß die Gleichung bei beliebigen Temperaturen positive Werte für ΔG_0 ergibt, z.B.

für $T = 300$: $\Delta G_0 = +453 + 300 \cdot 0{,}78 + 0{,}57 \cdot 0$ [cal/mol],
für $T = 1500$: $\Delta G_0 = +453 + 1500 \cdot 0{,}78 + 0{,}18 \cdot 1222$ [cal/mol].

Also tritt bei Atmosphärendruck keine Gleichgewichtstemperatur für die beiden Kohlenstoff-Modifikationen auf, vielmehr ist nur die Graphit-Modifikation stabil: Monotropie.

Bemerkung: Der Grund liegt darin, daß Diamant einen höheren Energieinhalt und eine tiefere Normalentropie als Graphit besitzt und daß diese tiefere Normalentropie mit Erhöhung der Temperatur nicht genügend erhöht werden kann, weil Diamant im größten Teil des in Frage kommenden Temperaturbereichs eine wesentlich kleinere Molwärme als Graphit aufweist. Da nun aber Diamant ein erheblich kleineres Molvolumen als Graphit hat, so weicht bei der Umwandlung von Graphit in Diamant das System unter dem Einfluß eines bestehenden Druckes der Umgebung dem äußeren Zwang durch Volumenschrumpfung aus (*Le Chatelier*sches Prinzip des kleinsten Zwanges) und kann somit freiwillig Volumenarbeit als maximale Nutzarbeit (Reaktionsarbeit) an die Umgebung abführen; die freie Enthalpie des reagierenden Systems erhält also einen negativen Beitrag. Daher hat man Aussicht, durch Vergrößerung dieses negativen Beitrags zu ΔG, also unter hohen Drucken, schließlich den ganzen Ausdruck für ΔG auf Null und darunter zu zwingen, d.h. den Graphit mit äußeren Kräften in den Diamant mit dem kleineren Volumen zusammenzudrücken.

b) Die rechnerischen Zusammenhänge gibt (d) wieder:

Man hat für einen Umwandlungspunkt bei $T = 300°$K: $\Delta G = 453 + 300 \cdot 0{,}78 + 0 - 0{,}02421 \cdot 1{,}896\, p = 0$; also als Gleichgewichtsdruck

$$p = \frac{453 + 300 \cdot 0{,}78}{0{,}02421 \cdot 1{,}896} = \mathbf{15000\,Atm};$$

$$\text{für } T = 600°\text{ K:} \quad p = \frac{453 + 600 \cdot 0{,}78 + 0{,}315 \cdot 118}{0{,}02421 \cdot 1{,}896} = \mathbf{20900\,Atm},$$

$$\text{für } T = 1000°\text{ K:} \quad p = \frac{453 + 1000 \cdot 0{,}78 + 0{,}315 \cdot 508}{0{,}02421 \cdot 1{,}896} = \mathbf{30400\,Atm};$$

$$\text{für } T = 1500°\text{ K:} \quad p = \frac{453 + 1500 \cdot 0{,}78 + 0{,}18 \cdot 1222}{0{,}02421 \cdot 1{,}896} = \mathbf{40200\,Atm}.$$

Man kann also bei steigenden Temperaturen mit sehr hoch ansteigenden Drucken eine Umwandlung von Graphit in Diamant herbeiführen.

Bemerkung: Es läßt sich leicht zeigen, daß die Wirkung der Kompressibilität bei der Rechnung vernachlässigt werden kann, ganz abgesehen davon, daß die erforderlichen Daten nur ungenau bekannt sind. Diese Wirkung beruht auf einer Verminderuug des Molvolumens von V_0 auf V, und zwar liefert die Integration der Gleichung $k = -\frac{1}{V}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}\right)_T$ für den ungünstigsten Fall, daß k mit steigender Temperatur und steigendem Druck nicht abnimmt, sondern konstant bleibt:

$$\frac{+\mathrm{d}V}{V} = -k\,\mathrm{d}p \quad \text{oder} \quad \ln\frac{V}{V_0} = -k(p-1) \approx -kp \quad \text{bei hohen Drucken} \tag{e}$$

oder

$$V = V_0 e^{-kp},$$

also

$$\Delta V = V_{\mathrm{Di}} - V_{\mathrm{Gr}} = V_{0\,\mathrm{Di}}\, e^{-k_{\mathrm{Di}}p} - V_{0\,\mathrm{Gr}}\, e^{-k_{\mathrm{Gr}}p}. \tag{f}$$

Bei einem Druck von 20000 Atm wird kp für Graphit $3 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^4 = 0{,}06$, für Diamant 0,0033.

Da $e^{-0{,}06} = 0{,}942$ und $e^{-0{,}0033} = 0{,}997$ ist, so wird $\Delta V = 3{,}418 \cdot 0{,}997 - 5{,}314 \cdot 0{,}942 = 1{,}598$ cm³/mol an Stelle von $\Delta V_0 = 1{,}896$ cm³/mol, d.h. man macht durch die Vernachlässigung der Kompressibilität und deren Druck- und Temperaturabhängigkeit maximal einen Fehler von rd. 15% in ΔV, und zwar in dem Sinn, daß ΔV_0 in unserem Falle zu groß ist, also die errechneten Drucke um maximal 15% zu klein sind. Diese Differenz dürfte aber an der Fehlergrenze der Rechnung liegen. Physikalisch-chemisch bedeutet die Druckkorrektur, daß der weichere Graphit durch Kontraktion dem äußeren Druck ausweicht und erst durch entsprechend höheren Druck dazu gezwungen werden kann, in Diamant mit dem kleineren Molvolumen überzugehen.

Wegen der erforderlichen hohen Drucke ist es technisch sehr schwierig und erst kürzlich einwandfrei gelungen, Diamantkristalle aus Graphit zu erzeugen. Um eine einigermaßen beschränkte Umwandlungszeit zu erhalten, muß man auf Temperaturen von 1500 °K und mehr abzielen, wodurch die erforderlichen Drucke noch höher steigen. Dagegen erscheint es möglich, daß in dem erstarrenden Magma von Vulkanen, z.B. in den Diamantminen von Südafrika, geologisch günstige Bedingungen vorherrschen.

Neuerdings gelang es auch, bei 2000 °K und 70000 Atm den mit Graphit isosteren, hexagonalen Borstickstoff BN in eine Modifikation mit Diamantstruktur, Borazon, umzuwandeln. Borazon ist härter und gegen Sauerstoff widerstandsfähiger (bis 2200 °K) als Diamant.

°Aufgabe 124

Man berechne die Maximaltemperatur einer bei Atmosphärendruck brennenden Flamme aus Kohlenoxyd CO und Luft im Überschuß: $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$. Die Luftüberschußzahl (oder besser Luftverhältnis genannt) $\lambda = \frac{\text{wirklicher Luftverbrauch}}{\text{theoretischer Luftbedarf}}$ ist auf 1,2 eingestellt. Luft enthält 20,9 Vol.-% O_2, der Rest kann als N_2 angesehen

werden. Die Eingangstemperatur von CO ist 100°C, von Luft 25°C. Die Berechnung soll a) in erster Näherung ohne Berücksichtigung der Dissoziation von $CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2$, b) mit Berücksichtigung dieser Dissoziation ausgeführt werden. Die Dissoziation $O_2 = 2\,O$ und die Bildung von NO: $\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 = NO$ sind unter den gegebenen Bedingungen zu vernachlässigen.

Aus den Tabellenwerken, insbesondere aus *E. Justi*, Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie, Dissoziation technischer Gase, Springer, Berlin 1938, entnimmt man die folgenden Zahlenwerte:

Bildungsenthalpien bei 25°C: $\Delta H^B_{CO} = -26{,}64$ kcal/mol, $\Delta H^B_{CO_2} = -94{,}39$ kcal/mol;

Enthalpiedifferenz der Gase zwischen ϑ°C und 0°C ΔH_0 [kcal/mol]

ϑ °C	$\Delta H_{0\,(CO)}$	$\Delta H_{0\,(CO_2)}$	$\Delta H_{0\,(Luft)}$	$\Delta H_{0\,(O_2)}$	$\Delta H_{0\,(N_2)}$
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
25	0,174	0,219	0,174	0,175	0,174
100	0,697				
1400	10,93	17,42		11,40	10,82
1500	11,78	18,84		12,29	11,66
1750	13,93	22,39		14,54	13,80
2000	16,11	25,99		16,82	15,96
2250	18,31	29,60		19,13	18,15
2500	20,53	33,24		$21{,}47_5$	20,35.

Gleichgewichtskonstante K_p für $CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2$: $K_p = \frac{p_{CO}\, p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{CO_2}}$,

T [°K]	K_p $\left[\text{Atm}^{-\frac{1}{2}}\right]$
1750	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$
2000	$1{,}37 \cdot 10^{-3}$
2500	$3{,}77 \cdot 10^{-2}$

Lösung 124. a) Die Reaktionsenthalpie der Reaktion $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ beträgt bei 25° C: $\Delta H_0 = \Delta H^B_{CO_2} - \Delta H^B_{CO} = -94{,}39 - (-26{,}64) = -67{,}75$ kcal/mol [nach (146)].

Nach dem 1. Hauptsatz der Wärmelehre ergibt die Reaktionswärme $(-\Delta H_0)$ zusammen mit der Enthalpiedifferenz der Ausgangsreaktionspartner (über 25°C) die Enthalpiedifferenz der Reaktionsprodukte (über 25°C); also gilt bei der Bilanz

$$\left.\begin{aligned} &\underset{(100°\,C)}{1\,\text{mol}\,CO} + \lambda \underbrace{\left(\frac{1}{2}\,\text{mol}\,O_2 + \frac{79{,}1}{20{,}9}\cdot\frac{1}{2}\,\text{mol}\,N_2\right)}_{\text{Luft }(25°\,C)} \\ &\underbrace{= 1\,\text{mol}\,CO_2 + \lambda\frac{79{,}1}{20{,}9}\cdot\frac{1}{2}\,\text{mol}\,N_2 + (\lambda-1)\frac{1}{2}\,\text{mol}\,O_2}_{\text{Abgas }(\vartheta°\,C)} \end{aligned}\right\} \quad \text{(a)}$$

im vorliegenden Falle

$$\left.\begin{aligned} \Delta H_{25}^{100}(CO) + 67{,}75\,\text{kcal/mol} &= \Delta H_{25}^{\vartheta}(CO_2) + \lambda\frac{79{,}1}{20{,}9}\cdot\frac{1}{2}\,\Delta H_{25}^{\vartheta}(N_2) \\ &+ (\lambda-1)\frac{1}{2}\,\Delta H_{25}^{\vartheta}(O_2)\,. \end{aligned}\right\} \quad \text{(b)}$$

Die linke Seite von (b) wird: (0,697 — 0,174) + 67,75 = 68,27 kcal/mol.

Den Ausdruck der rechten Seite berechnet man zweckmäßigerweise für einige Temperaturen, trägt die Werte graphisch auf und interpoliert die Temperatur ϑ° C, die genau den Ausdruck der linken Seite ergibt. Man hat

für $\vartheta = 1750°$ C

$$(22{,}39 - 0{,}219) + \frac{79{,}1}{20{,}9} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1{,}2\,(13{,}80 - 0{,}174) + 0{,}2 \cdot \frac{1}{2} \cdot (14{,}54 - 0{,}175) = 54{,}56 \text{ kcal/mol},$$

für $\vartheta = 2000°$ C

$$(25{,}99 - 0{,}219) + \frac{79{,}1}{20{,}9} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1{,}2\,(15{,}96 - 0{,}174) + 0{,}2 \cdot \frac{1}{2} \cdot (16{,}82 - 0{,}175) = 63{,}30 \text{ kcal/mol},$$

für $\vartheta = 2250°$ C

$$(29{,}60 - 0{,}219) + \frac{79{,}1}{20{,}9} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1{,}2\,(18{,}15 - 0{,}174) + 0{,}2 \cdot \frac{1}{2} \cdot (19{,}13 - 0{,}175) = 72{,}11 \text{ kcal/mol},$$

für $\vartheta = 2500°$ C

$$(33{,}24 - 0{,}219) + \frac{79{,}1}{20{,}9} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1{,}2\,(20{,}35 - 0{,}174) + 0{,}2 \cdot \frac{1}{2} \cdot (21{,}47_5 - 0{,}175) = 80{,}98 \text{ kcal/mol}.$$

Trägt man diese 4 Werte in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch auf, zieht die praktisch lineare Kurve durch und sucht die Temperatur für den Wert der linken Seite (68,27 kcal/mol) auf, so findet man hierfür **$\vartheta = 2141°$ C** als maximale Flammentemperatur.

b) Bei Berücksichtigung der Dissoziation von $CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2$, wobei α den Dissoziationsgrad bedeutet, werden nur $(1 - \alpha)$ Mole CO in $(1 - \alpha)$ Mole CO_2 mit der Reaktionsenthalpie von $(1 - \alpha)\ \Delta H_0$ oder der freiwerdenden Reaktionswärme von $(1 - \alpha)$ 67,75 kcal/mol eingesetzt. Von den $\lambda/2$ Molen O_2 bleiben nach dem Umsatz noch $\alpha/2 + (\lambda - 1)/2$ Mole übrig, während hinsichtlich des Stickstoffs sich nichts ändert. Es gilt daher in diesem Falle:

$$\left.\begin{aligned} &\underset{(100°\,\mathrm{C})}{1\,\mathrm{mol\,CO}} + \lambda \underbrace{\left(\frac{1}{2}\,\mathrm{mol\,O_2} + \frac{1 \cdot 79{,}1}{2 \cdot 20{,}9}\,\mathrm{mol\,N_2}\right)}_{\text{Luft }(25°\,\mathrm{C})} \\ &\quad = \underbrace{(1-\alpha)\,\mathrm{mol\,CO_2} + \alpha\,\mathrm{mol\,CO} + \frac{\lambda - (1-\alpha)}{2}\,\mathrm{mol\,O_2} + \frac{\lambda \cdot 79{,}1}{2 \cdot 20{,}9}\,\mathrm{mol\,N_2}}_{\text{Abgas }(\vartheta°\,\mathrm{C})} \end{aligned}\right\} \quad \text{(c)}$$

Somit:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta H_{25}^{100}(\mathrm{CO}) + (1-\alpha)\,67{,}75\,\mathrm{kcal/mol} = (1-\alpha)\,\Delta H_{25}^{\vartheta}(\mathrm{CO_2}) + \alpha \cdot \Delta H_{25}^{\vartheta}(\mathrm{CO}) \\ &\quad + \frac{\lambda - (1-\alpha)}{2}\,\Delta H_{25}^{\vartheta}(\mathrm{O_2}) + \frac{79{,}1}{20{,}9} \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot \Delta H_{25}^{\vartheta}(\mathrm{N_2}) \quad \text{mit} \quad \lambda = 1{,}2 \end{aligned}\right\} \quad \text{(d)}$$

$$\text{oder linke Seite — rechte Seite} = \mathrm{F}(\vartheta)^{1)} = 0. \quad \text{(e)}$$

Zweckmäßigerweise rechnet man (e) für verschiedene Temperaturen aus und interpoliert graphisch die Temperatur, bei welcher der Audsruck (e) Null wird. Hierzu ist es zuvor nötig, K_p und hieraus α für verschiedene Temperaturen — am besten graphisch — zu ermitteln. Für die Ermittelung von Zwischenwerten trägt man am besten

[1]) F (ϑ) heißt „Funktion von ϑ".

nach der Bemerkung zu Aufgabe 116 $\log K_p$ gegen $1/T$ auf; Bild 18, Kurve 1. Aus K_p berechnet man α nach dem Massenwirkungsgesetz (vgl. Aufgabe 92):

Ist n_0 die Bruttomolmenge von CO_2 oder die Molmenge von CO_2 vor dem Zerfall, so sind im Gleichgewicht

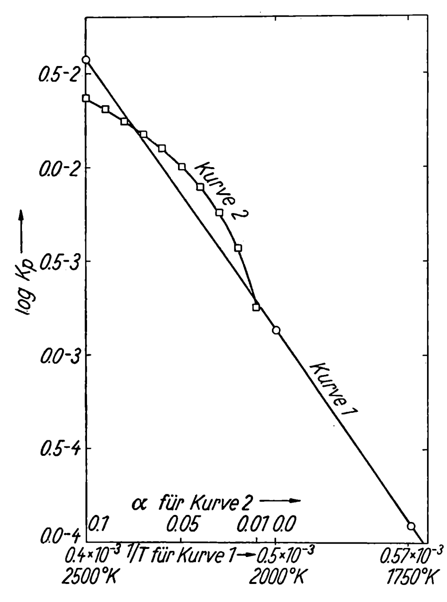


Bild 18. Graphische Ermittelung der maximalen Flammentemperatur

$$\left.\begin{array}{ll} (1-\alpha)\, n_0 \text{ Mole } CO_2 & \text{entsprechend } p_{CO_2}, \\ \alpha\, n_0 \text{ Mole } CO & \text{entsprechend } p_{CO}, \\ \frac{\lambda-(1-\alpha)}{2}\, n_0 \text{ Mole } O_2 & \text{entsprechend } p_{O_2}, \\ \frac{79{,}1}{20{,}9}\,\frac{\lambda}{2}\, n_0 \text{ Mole } N_2 & \text{entsprechend } p_{N_2}, \\ \hline \left[1+\frac{\lambda-(1-\alpha)}{2}+\frac{79{,}1}{20{,}9}\cdot\frac{\lambda}{2}\right] n_0 \text{ Mole insge-} & \\ \text{samt, abgekürzt } [\;]\, n_0, & \end{array}\right\} \quad \text{(f)}$$

entsprechend dem Gesamtdruck $p = 1$ Atm.

Da sich die Drucke wie die Molmengen verhalten, so hat man

$$\left.\begin{array}{l} p_{CO_2} = \frac{1-\alpha}{[\;]}, \quad p_{CO} = \frac{\alpha}{[\;]}, \\ p_{O_2} = \frac{\lambda-(1-\alpha)}{2[\;]}. \end{array}\right\} \quad \text{(g)}$$

Somit wird das Massenwirkungsgesetz für $CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2$:

$$K_p = \frac{p_{CO}\, p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{CO_2}} = \frac{\alpha\left[\frac{\lambda-(1-\alpha)}{2}\right]^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha)[\;]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{oder} \quad K_p^2 = \frac{\alpha^2[\lambda-(1-\alpha)]}{(1-\alpha)^2\left[2+\lambda-(1-\alpha)+\frac{79{,}1}{20{,}9}\lambda\right]} \quad \text{(h)}$$

oder im vorliegenden Fall (mit $\lambda = 1{,}2$):

$$\log K_p = \log\alpha - \log(1-\alpha) + \frac{1}{2}[\log(0{,}2+\alpha) - \log(6{,}745+\alpha)]. \quad \text{(i)}$$

Zweckmäßigerweise trägt man $\log K_p$ als Funktion von α in das gleiche Kurvenbild wie $\log K_p$ als Funktion von $1/T$ ein (Bild 18, Kurve 2) und kann dann für jede Temperatur das zugehörige α ablesen.

Sodann wertet man (e) für einige Temperaturen aus und intrapoliert die Temperatur, für welche die rechte Seite Null wird:

$\vartheta = 2000°C$, $T = 2273°K$, $1/T = 0{,}4399 \cdot 10^{-3}$. In Bild 18 ermittelt man den zu $1/T = 0{,}4399 \cdot 10^{-3}$ gehörigen $\log K_p$-Wert, rückt in gleicher Höhe auf die $\log K_p \to \alpha$-Kurve und liest unten den zugehörigen α-Wert von 0,0497 ab. Hiermit wird (e):

$$+(0{,}697-0{,}174)+0{,}9503\cdot 67{,}75-0{,}9503\,(25{,}99-0{,}219)-0{,}0497\,(16{,}11-0{,}174)-$$

$$-\frac{1{,}2-0{,}9503}{2}(16{,}82-0{,}175)-\frac{1{,}2\cdot 79{,}1}{2\cdot 20{,}9}(15{,}96-0{,}174) = +0{,}68 \text{ kcal/mol}.$$

Der Wert ist noch etwas zu hoch, so daß man noch für eine etwas höhere Temperatur die Rechnung wiederholen muß:

$\vartheta = 2050°C$, $T = 2323°K$, $1/T = 0{,}4305 \cdot 10^{-3}\ \text{grad}^{-1}$. Hierfür wird $\alpha = 0{,}0651$.

Die Enthalpiedifferenzen bei 2050° C gewinnt man aus den gegebenen Werten durch Intrapolation:

$$\Delta H_{0\,(CO)} = 16{,}55,\ \Delta H_{0\,(CO_2)} = 26{,}71,\ \Delta H_{0\,(O_2)} = 17{,}28,$$
$$\Delta H_{0\,(N_2)} = 16{,}39_5\ \text{kcal/mol}.$$

Hiermit wird (e):

$$+ (0{,}697 - 0{,}174) + 0{,}9349 \cdot 67{,}75 - 0{,}9349\,(26{,}71 - 0{,}219) - 0{,}0651\,(16{,}55 - 0{,}174)$$
$$- \frac{1{,}2 - 0{,}9349}{2}\,(17{,}28 - 0{,}175) - \frac{1{,}2 \cdot 79{,}1}{2 \cdot 20{,}9}\,(16{,}39_5 - 0{,}174) = -1{,}06\ \text{kcal/mol}.$$

Hiermit hat man die Nullstelle eingegabelt und kann in dem kleinen Intervall interpolieren. Man findet durch lineare Interpolation graphisch oder rechnerisch nach der Regula falsi [vgl. Aufgabe 100, (g)]:

$$\vartheta = 2000 + 50\,\frac{0{,}68}{0{,}68 - (-1{,}06)},\ \text{also}\ \boldsymbol{\vartheta = 2020\,°C}$$

als maximale Flammentemperatur bei Berücksichtigung der Dissoziation von CO_2. Der Dissoziationsgrad von CO_2 bei dieser Temperatur ist $\alpha = 0{,}0555$.

Bemerkung: Bei dieser Rechnung wurde die Dissoziation von $O_2 = 2O$ und die Bildung von $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO$ nicht berücksichtigt. Die Vernachlässigung der O_2-Dissoziation ist für die vorliegende Temperatur ohne weiteres verständlich, da $K_p = 10^{-5}$Atm und somit der Dissoziationsgrad γ unter $1\,°/_{00}$ zu liegen kommt. Dagegen sollte die NO-Bildung bei sehr genauen Rechnungen auch im vorliegenden Fall berücksichtigt werden, da $K_p = 3{,}5 \cdot 10^{-2}$ ist und der Assoziationsgrad $(1 - \beta)$, wie eine Überschlagsrechnung mit dem Massenwirkungsgesetz zeigt, unter den gegebenen Partialdrucken rd. $8\,°/_{00}$ beträgt. Allerdings ist die Bildungsenthalpie von NO nur $+21{,}6$ kcal/mol, so daß der Beitrag zu der Gleichung (e) nur etwa $-0{,}008 \cdot \frac{1{,}2}{2} \cdot \frac{79{,}1}{20{,}9} \cdot 21{,}6 \approx -0{,}4$ kcal/mol ist; die max. Flammentemperatur wird somit rd. 10° C tiefer, was an der Fehlergrenze der Rechnung liegt.

Bei exakter Berücksichtigung der NO-Bildung müßte man in die Gleichung (d) und (e) noch den Dissoziationsgrad β von NO einführen und α und β aus den beiden Dissoziationsgleichungen des Massenwirkungsgesetzes für die CO_2- und für die NO-Dissoziation (2 Gleichungen mit 2 Unbekannten) ausrechnen.

Für die Berechnung von Flammentemperaturen über 2500° C spielen die Dissoziationsgleichgewichte der Verbrennungsprodukte eine ausschlaggebende Rolle. So sollte eine stöchiometrische Methan-Sauerstoff-Flamme eine Maximaltemperatur von 5000° C besitzen unter der Annahme, daß als Verbrennungsprodukte H_2O und CO_2 entstehen; in Wirklichkeit wird nur 2700° C erreicht, da die Verbrennungsprodukte weitgehend in CO, H_2 und O_2 sowie in die Radikale und Atome OH, O und H dissoziiert sind. Dagegen erzeugt die Cyan-Sauerstoff-Flamme, die beim Brennen CO und N_2 bildet, trotz einer mäßigen Reaktionswärme die heißeste bekannte Flamme und erreicht fast den theoretischen Wert von 4600° C, da CO und N_2 unterhalb 3700° C nicht merklich dissoziiert sind. Andere sehr heiße Flammen sind Fluor und Wasserstoff (4500° C), Aluminium und Sauerstoff (3500° C) und Beryllium und Sauerstoff (4500° C); sie besitzen ebenfalls sehr stabile Reaktionsprodukte. Vgl. *G. Porter*, Endeavour **16**, 224 (1957).

XII

Elektrochemie: Ionentheorie und Ionengleichgewichte

Definitionen und Grundgesetze:

$$I = \frac{U}{R} = U\,L \text{ (\textit{Ohm}sches Gesetz)}, \tag{207}$$

I = Stromstärke (Ampere, A) = $\frac{\text{Elektrizitätsmenge (Coulomb)}}{\text{sec}}$,
U = Spannung, Klemmenspannung, Zellspannung (Volt, V),
R = Widerstand (Ohm, Ω),
L = Leitfähigkeit (Ohm^{-1}, Ω^{-1}) = $1/R$;

$$L = \frac{q}{d}\,\varkappa; \quad R = \frac{d}{q}\,\sigma, \tag{208}$$

$\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit, d.h. Leitfähigkeit eines Zylinders vom Querschnitt $q = 1\,\text{cm}^2$ und der Länge $d = 1\,\text{cm}$; Dimension von $\varkappa$ ist $[\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}]$; $\sigma = 1/\varkappa$ = spezifischer Widerstand $[\Omega\,\text{cm}]$.

$$c_{\text{äq}} = n_{\text{e}}\,c_{\text{mol}}, \tag{209}$$

$n_{\text{e}} \equiv \nu_+ \cdot z_+ = \nu_- \cdot |z_-|$ = elektrochemische Wertigkeit eines Elektrolyten, der in ν_+ Kationen der Ladungszahl z_+ und in ν_- Anionen der Ladungszahl z_- zerfällt; vgl. auch S. 178, 214,
z = Zahl der Elementarladungen e eines Ions mit Vorzeichen, (Ionenladungszahl, Ionenwertigkeit, Elektrovalenz),
c_{mol} = Konzentration eines Elektrolyten in mol/lit,
$c_{\text{äq}} = c_{\text{mol}} \cdot n_{\text{e}}$ = Konzentration eines Elektrolyten in Äquivalent, val/lit;

$$1/c_{\text{mol}} = v_{\text{mol}} = \text{Molvolumen in lit/mol}, \tag{210}$$

$$1/c_{\text{äq}} = v_{\text{äq}} = v_{\text{mol}}/n_{\text{e}} = \text{Äquivalentvolumen in lit/val}, \tag{211}$$

$$\left.\begin{array}{l} \Lambda_{\text{c(mol)}} = \dfrac{\varkappa \cdot 1000}{c_{\text{mol}}} = \varkappa \cdot 1000\,v_{\text{mol}}\,[\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^2\,\text{mol}^{-1}] = \text{molare Leitfähigkeit} \\ \text{einer Elektrolytlösung von der Konzentration} \\ c_{\text{mol}}\,[\text{mol/lit}] \quad \text{oder} \quad c_{\text{mol}}/1000\,[\text{mol/cm}^3] \\ \text{bzw.} \quad 1\,\text{mol in } v_{\text{mol}}\,[\text{lit}] \quad \text{oder} \quad 1\,\text{mol in } 1000\,v_{\text{mol}}\,[\text{cm}^3], \end{array}\right\} \tag{212}$$

$$\left.\begin{array}{l} \Lambda_{\text{c(äq)}} = \dfrac{\varkappa \cdot 1000}{c_{\text{mol}} \cdot n_{\text{e}}} = \dfrac{\varkappa \cdot 1000}{c_{\text{äq}}} = \varkappa \cdot 1000\,v_{\text{äq}} \\ \quad = \Lambda_{\text{c(mol)}}/n_{\text{e}}\,[\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^2\,\text{val}^{-1}] = \text{Äquivalentleitfähigkeit}. \end{array}\right\} \tag{213}$$

Die molare Leitfähigkeit ist gleich der Leitfähigkeit eines Zylinders vom Querschnitt 1 cm² und von der Länge 1 cm, in dem 1 Mol des Elektrolyten gelöst ist, oder gleich der Leitfähigkeit, die sich ergibt, wenn man 1 Mol des Elektrolyten, zum Molvolumen verdünnt, zwischen zwei Elektroden im Abstand von 1 cm bringt. (214)

Die Äquivalentleitfähigkeit ist gleich der Leitfähigkeit eines Zylinders vom Querschnitt 1 cm² und von der Länge 1 cm, in dem 1 Äquivalent oder 1 Val des Elektrolyten gelöst ist oder gleich der Leitfähigkeit, die sich ergibt, wenn man 1 Äquivalent (Val) des Elektrolyten, zum Äquivalentvolumen verdünnt, zwischen zwei Elektroden im Abstand von 1 cm bringt. (215)

$\Lambda_{0\,(\text{äq})}$ = Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ($c_{\text{äq}} = 0$), wo vollkommene Dissoziation des Elektrolyten in Ionen eingetreten ist. Es gilt:

$$\frac{\Lambda_{c\,(\text{äq})}}{\Lambda_{0\,(\text{äq})}} = \alpha \;(\text{bzw. } f_\lambda)\,; \qquad (216)$$

α = Dissoziationsgrad eines schwachen Elektrolyten,
f_λ = Leitfähigkeitskoeffizient eines starken Elektrolyten.

Das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation eines schwachen Elektrolyten nach der Gleichung

$$AB = A^+ + B^-$$

lautet:

$$\frac{[A^+]\,[B^-]}{[A\,B]} = \frac{c\,\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{c\,\Lambda_c^2}{(\Lambda_0 - \Lambda_c)\,\Lambda_0} = K_{c\,(\text{Lsg})}\,. \qquad (217)$$

Wenn

$$[A^+] = [B^-] \text{ ist, gilt } [A^+]^2 = K_{c\,(\text{Lsg})}\,[AB] \qquad (218)$$

und für kleine $K_{c\,(\text{Lsg})}$: $1-\alpha \approx 1$ und $[AB] \approx c$ = Bruttokonzentration von AB

und somit: $$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{c\,(\text{Lsg})}}{c}} \quad \text{und} \quad [A^+] = \alpha c \approx \sqrt{K_{c\,(\text{Lsg})}\,c}\,. \qquad (219)$$

$\Lambda_{0\,(\text{äq})}$ setzt sich additiv aus den Ionenanteilen $\Lambda_{K\,(\text{äq})}$ und $\Lambda_{A\,(\text{äq})}$, den Ionenbeweglichkeiten von Kation und Anion, zusammen:

$$\Lambda_{0\,(\text{äq})} = \Lambda_{K\,(\text{äq})} + \Lambda_{A\,(\text{äq})}\,. \qquad (220)$$

Die absolute Wanderungsgeschwindigkeit eines Ions in Lösung im Feld von 1 Volt/cm, u_K und u_A, erhält man aus $\Lambda_{K\,(\text{äq})}$ und $\Lambda_{A\,(\text{äq})}$ durch Division mit $\mathfrak{F}$ = 96495,1 Coulomb/Äquivalent = *Faraday*sche Konstante (1 Faraday). (221)

$$u_K = \frac{\Lambda_{K\,(\text{äq})}}{\mathfrak{F}}, \quad u_A = \frac{\Lambda_{A\,(\text{äq})}}{\mathfrak{F}} \left[\frac{\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^2}{\text{val}}\;\frac{\text{val}}{\text{Coulomb}}\right] = \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\Big/\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}\right]. \qquad (222)$$

Der Bruchteil eines Gesamtstroms, der von einer Ionenart transportiert wird, heißt die Überführungszahl des betreffenden Ions:

$$\left.\begin{aligned} n_K &= \frac{\Lambda_{K\,(\text{äq})}}{\Lambda_{0\,(\text{äq})}} = \frac{\Lambda_{K\,(\text{äq})}}{\Lambda_{K\,(\text{äq})} + \Lambda_{A\,(\text{äq})}} = \frac{u_K}{u_K + u_A}, \\ n_A &= \frac{\Lambda_{A\,(\text{äq})}}{\Lambda_{0\,(\text{äq})}} = \frac{\Lambda_{A\,(\text{äq})}}{\Lambda_{K\,(\text{äq})} + \Lambda_{A\,(\text{äq})}} = \frac{u_A}{u_K + u_A}. \end{aligned}\right\} \qquad (223)$$

In Zusammenfassung der verschiedenen Formeln gelten folgende Beziehungen:

$$\varkappa = (u_K + u_A)\,\mathfrak{F}\,\alpha\,n_e\,c_{\text{mol}}/1000\,, \qquad (224)$$

$$I = \frac{U q}{d}\,(u_K + u_A)\,\mathfrak{F}\,\alpha\,n_e\,c_{\text{mol}}/1000\,. \qquad (225)$$

Für die durch den elektrischen Gleichstrom der Stromstärke I [Amp] in der Zeit t [sec] an einer Elektrode abgeschiedene Stoffmenge G [gramm] oder $n_e\, n$ [val] oder das Gasvolumen V [lit] gilt das Äquivalentgesetz von *Faraday:*

$$\frac{I\,t}{\mathfrak{F}} = n\,n_e = \frac{G\,n_e}{M} = \frac{p\,V\,n_e}{R\,T} = \frac{p\,V\,n_e}{22{,}41} \cdot \frac{273}{T}\,; \qquad (226)$$

I = Stromstärke in Ampere,
$\mathfrak{F}$ = 1 Faraday = 96495,1 Coulomb/Äquivalent (Coulomb/val), *Faraday*sche Konstante,
n = Molmenge,
$n_e \equiv \nu_+ z_+ = \nu_- \cdot |z_-|$ = Zahl der transportierten Ionenladungen pro abgeschiedene Molekel, Zellreaktions-Ladungszahl; vgl. auch S. 176, 214,
$n \cdot n_e$ = Äquivalent, Stoffmenge in Äquivalent [val],
G = Masse in Gramm,
M = Molgewicht oder Atomgewicht des abgeschiedenen Stoffes,
$\frac{M}{n_e}$ = Äquivalentgewicht des abgeschiedenen Stoffes,
p = Druck in Atm,
V = Volumen des abgeschiedenen Gases in Liter,
T = absolute Temperatur in °K,
R = Gaskonstante = $0{,}08206\,\frac{\text{lit Atm}}{\text{grad mol}}$,
RT_0 = 0,08206 · 273,15 = 22,415 lit/mol bei 1 Atm (Molvolumen),
t = Zeit in Sekunden.

$$f_0 = \frac{E_f'}{\varepsilon E_f}\,; \qquad (227)$$

E_f' = beobachtete Gefrierpunktserniedrigung für 1 Mol eines Elektrolyten pro 1000 g Lösungsmittel,
νE_f = theoretische Gefrierpunktserniedrigung für 1 Mol eines in ν Ionen zerfallenen Elektrolyten pro 1000 g Lösungsmittel,
f_0 = osmotischer Koeffizient, vgl. auch Gl. (94) und (100),
f_λ = Leitfähigkeitskoeffizient, vgl. auch S. 69, 70 und Gl. (216).

$$f_0 = f_\lambda + \frac{1 - f_\lambda}{\nu}\,, \quad f_\lambda = \frac{\nu f_0 - 1}{\nu - 1}\,. \qquad (228)$$

Für das Gleichgewicht zwischen gelösten Ionen und einem festen Bodenkörper: $AB_{fest} = A^+ + B^-$ gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$c_{A^+}\, c_{B^-} = c_{AB} K_{c(Lsg)} = L\,; \qquad (229)$$

L = Löslichkeitsprodukt oder Ionenprodukt.

Im Massenwirkungsgesetz tritt in konzentrierteren Lösungen an die Stelle der Ionen-Konzentrationen die Ionen-Aktivität

$$a = f\,c\,; \qquad (230)$$

f = Aktivitätskoeffizient; vgl. auch S. 70.

Unter Berücksichtigung der Aktivitäten lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{a_{A^+} a_{B^-}}{c_{AB}} = K_a = \frac{c_{A^+} c_{B^-} f_+ f_-}{c_{AB}} = K_{c(Lsg)}\,(f_\pm)^2 \text{ mit } f_\pm = \sqrt{f_+ \cdot f_-}\,; \qquad (231)$$

hierin ist der Aktivitätskoeffizient für das undissoziierte Molekül AB, $f_{AB} = 1$ gesetzt.

f_+ und f_- sind Einzelionenaktivitätskoeffizienten,
$f_\pm$ ist der mittlere Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten AB.

Zerfällt ein Elektrolyt in $\nu = \nu_+ + \nu_-$ Ionen, so gilt für den mittleren Aktivitätskoeffizient $f_\pm$ und für die mittlere Ionenaktivität $a_\pm$ des Elektrolyten:

$$f_\pm^\nu = f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-} \quad \text{und} \quad a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}, \tag{232}$$

$$-\log f_+ = A\, z_+^2 \sqrt{J}; \quad -\log f_- = A\, z_-^2 \sqrt{J}; \quad \nu_+ z_+ = \nu_- \cdot |z_-| \equiv n_e \text{ [vgl. Gl. (209)]}; \tag{233}$$

hiermit:

$$-\log f_\pm = \frac{1}{\nu}(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) A \sqrt{J} = |z_+ z_-|\, A \sqrt{J} \tag{234}$$

als Grenzgesetz für punktförmige Ionen in großer Verdünnung.

$A = 0{,}5091\ (\text{lit/mol})^{\frac{1}{2}}$, $B = 0{,}329 \cdot 10^8\ (\text{lit/mol})^{\frac{1}{2}}\ \text{cm}^{-1}$ für Wasser bei 25°C;
$J = \frac{1}{2}(z_+^2\, c_+ + z_-^2\, c_-)$ = Ionenstärke[1]), allgemein $J = \frac{1}{2}\sum z_i^2 c_i$;
c_+, c_- Ionenkonzentrationen in mol/lit(!),
z_+, z_- Ionenladungszahl oder Ionenwertigkeit.

Für einen einzelnen Elektrolyten wird hieraus:

$$J = \frac{1}{2}(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2)\, c_{\text{mol}} \quad (\text{mit } c_+ = \nu_+ c_{\text{mol}} \text{ und } c_- = \nu_- c_{\text{mol}}). \tag{234 a}$$

Für Ionen mit dem Radius r [cm] oder $10^8\, r$ [Angström, Å] gilt nach *Debye-Hückel*:

$$\left.\begin{aligned} -\log f_+ = \frac{z_+^2 A \sqrt{J}}{1 + B r \sqrt{J}};\quad -\log f_\pm = \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{J}}{1 + B r \sqrt{J}};\quad \log f_+ = \frac{\nu z_+^2}{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2} \ln f_\pm \\ \text{(Näherungsgleichung)}. \end{aligned}\right\} \tag{235}$$

Negativer Logarithmus[2]) der Wasserstoffionen-Aktivität (Wasserstoffionen-Exponent),

$$p_H = -\log a_{H^+}/(\text{mol lit}^{-1}) \approx -\log c_{H^+}/(\text{mol lit}^{-1}) \text{ für } c_{H^+}{}^{3)} < 0{,}1 \text{ mol lit}^{-1}. \tag{236}$$

*Aufgabe 125

Durch einen elektrischen Strom wurden in $2^1/_4$ Stunden 4,5 kg Aluminium abgeschieden. Wie groß war die Stromstärke?

Lösung 125. Atomgewicht von Al ist 26,97, Wertigkeit (Ionenladungszahl) $z_+ = 3$, transportierte Ionenladungen $n_e = \nu_+ z_+ = 1 \cdot 3 = 3$. Nach Gl. (226) hat man:

$$\frac{I \cdot 2{,}25 \cdot 3600}{96495} = \frac{4500 \cdot 3}{26{,}97}, \quad \mathbf{I = 5960\ Amp.}$$

[1]) Bei manchen Autoren wird statt dessen die ionale Konzentration $\Gamma = z_+^2 c_+ + z_-^2 c_-$, also ohne den Faktor $\frac{1}{2}$ verwendet; $A = 0{,}360\ (\text{lit/mol})^{\frac{1}{2}}$; $B = 0{,}233 \cdot 10^8\ (\text{lit/mol})^{\frac{1}{2}}\ \text{cm}^{-1}$. Bei den angelsächsischen Autoren vor allem wird die Ionenstärke $J^* = \frac{1}{2}(z_+^2 m_+ + z_-^2 m_-)$, bzw. $= \frac{1}{2}(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_+^2)\, m_{\text{mol}}$ für einen Einzelelektrolyten mit den Kilogramm-Molaritäten (molality) m definiert; vgl. Gl. (59); $A = 0{,}5086\ (\text{kg/mol})^{\frac{1}{2}}$.

[2]) Die Dimensionsbezeichnung unter dem Logarithmus wird im allgemeinen weggelassen; vgl. S. XIII.

[3]) Eigentlich sollte hier $a_{H_3O^+}$ und $c_{H_3O^+}$ stehen. Der einfacheren Schreibweise wegen wird in diesem Buch durchweg H^+ statt H_3O^+ geschrieben. Über die prinzipielle Schwierigkeit der p_H-Bestimmung vgl. die Bemerkung zu Aufgabe 163.

*Aufgabe 126

In einem Knallgasvoltameter wurden durch einen elektrischen Strom in 14 min 120 cm³ Knallgas unter einem Druck von 712 Torr bei 18°C entwickelt. Wie groß war die mittlere Stromstärke während dieser Zeit?

Lösung 126. Am negativen Pol wird H_2 abgeschieden, und zwar aus $2H^+$-Ionen, also ist die Zahl der transportierten Ionenladungen für eine Molekel H_2 $n_e = \nu_+ z_+ = 2 \cdot 1 = 2$. Auf jedes Mol H_2 wird $^1/_2$ Mol O_2 abgeschieden, so daß das Gesamtvolumen im Knallgasvoltameter das 1,5fache vom entwickelten Wasserstoffvolumen ausmacht. Somit wird mit Gl. (226):

$$\frac{I \cdot 14 \cdot 60}{96493} = \frac{712}{760} \cdot \frac{0{,}120 \cdot 2}{1{,}5 \cdot 291 \cdot 0{,}08206} = \frac{712 \cdot 0{,}120 \cdot 2 \cdot 273}{760 \cdot 1{,}5 \cdot 22{,}41 \cdot 291}, \quad \boldsymbol{I = 0{,}721\ \mathbf{Amp.}}$$

*Aufgabe 127

Ein Strom von 0,854 Amp geht 2,5 Stunden lang durch drei hintereinander geschaltete Zellen mit a) $AgNO_3$-Lösung, b) $CuSO_4$-Lösung, c) $AuCl_3$-Lösung, d) verdünnte Schwefelsäure; Temperatur $\vartheta = 17°C$, Druck $p = 715$ mm Hg. Wieviel g Silber, Kupfer und Gold und wieviel Liter Wasserstoff werden bei dieser Elektrolyse gewonnen?

Lösung 127. Nach dem *Faraday*schen Äquivalentgesetz Gl. (226) hat man bei $AgNO_3$ zu setzen:

$I = 0{,}854$ Amp, $t = 2{,}5$ Stunden $= 9000$ sec, $n_e = \nu_+ z_+ = 1 \cdot 1 = 1$, $M = 107{,}88$;

bei $CuSO_4$: $n_e = 1 \cdot 2 = 2$, $M = 63{,}57$;

bei $AuCl_3$: $n_e = 1 \cdot 3 = 3$, $M = 197{,}2$;

bei H_2SO_4: $n_e = 2 \cdot 1 = 2$, $T = 273 + 17 = 290°K$, $p = \frac{715}{760}$ Atm.

Somit gilt für

a) $$G_{Ag} = \frac{107{,}88 \cdot 0{,}854 \cdot 9000}{96493 \cdot 1} = \mathbf{8{,}61\ g\ Ag};$$

b) $$G_{Cu} = \frac{63{,}57 \cdot 0{,}854 \cdot 9000}{96493 \cdot 2} = \mathbf{2{,}535\ g\ Cu};$$

c) $$G_{Au} = \frac{197{,}2 \cdot 0{,}854 \cdot 9000}{96493 \cdot 3} = \mathbf{5{,}235\ g\ Au};$$

d) $$V_{H_2} = \frac{0{,}08206 \cdot 290 \cdot 0{,}854 \cdot 9000 \cdot 760}{96493 \cdot 2 \cdot 715} = \mathbf{1{,}009\ lit\ H_2}.$$

*Aufgabe 128

In 400 cm³ einer Chromalaunlösung $[KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ wird unter Zwischenschaltung eines Cu-Voltameters an der Anode durch einen elektrischen Strom Chromat gebildet. Nach Beendigung der Reaktion waren im Cu-Voltameter 12,8 g Cu abgeschieden, und die Titration ergab eine Chromatkonzentration von 0,185 mol/lit CrO_3 (oder CrO_4''). Wie groß war die Materialausbeute als Prozente der theoretischen Ausbeute?

Lösung 128. Die anodische Oxydation kann in Ionenform geschrieben werden: $Cr^{+++} - 3e^-$ (Elektronen) $+ 4H_2O = CrO_4'' + 8H^+$.

Demnach sind zur Erzeugung von 1 Mol CrO_4'' oder CrO_3 drei Faraday (3 $\mathfrak{F}$) notwendig ($n_e = 3$).

Das Cu-Voltameter zeigt an, daß $\frac{12{,}8 \cdot 2}{63{,}57} = 0{,}404$ Äquivalente während der Reaktion durch das Reaktionsgefäß geschickt wurden; denn aus $M_{Cu} = 63{,}57$ und $z_{Cu} = 2$ folgt $\frac{63{,}57}{2}$ für das Äquivalentgewicht von Cu, und $12{,}8\Big/\frac{63{,}57}{2}$ ist die Zahl der Cu- und Stromäquivalente. Auf Grund der Titration ergibt sich die gebildete Chromatmenge zu

$$\frac{0{,}185 \cdot 400}{1000}\ \text{mol} \quad \text{oder} \quad \frac{0{,}185 \cdot 400 \cdot 3}{1000} = 0{,}2215\ \text{val}.$$

Somit als Ausbeute:

$$\frac{0{,}2215}{0{,}404} \cdot 100 = \mathbf{55{,}1\,\%}.$$

*Aufgabe 129

Die spezifische Leitfähigkeit einer Essigsäurelösung der Konzentration $c_1 = 0{,}05$ mol/lit wurde zu $\varkappa_1 = 3{,}18 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ bei 18°C ermittelt. Die spezifische Leitfähigkeit einer stark verdünnten Natriumacetatlösung der Konzentration $c_2 = 1{,}24 \cdot 10^{-3}$ mol/lit wurde zu $\varkappa_2 = 0{,}961 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ gemessen (bei 18°C); diese Lösung kann als praktisch völlig dissoziiert betrachtet werden. Unter Berücksichtigung der Ionenbeweglichkeit des H-Ions: $\Lambda_{H^+} = 315\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^2\,\text{val}^{-1}$ und des Na-Ions: $\Lambda_{Na^+} = 43{,}5\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^2\,\text{val}^{-1}$ bei 18°C soll die Dissoziationskonstante der Essigsäure bei 18°C berechnet werden.

Lösung 129. Die molare und Äquivalentleitfähigkeit der Natriumacetat-Lösung ($n_e = \nu_+ z_+ = 1 \cdot 1 = 1$) ist nach Gl. (212) und (213):

$$\Lambda_{0\,(\text{äq})(\text{Na}\bar{\text{A}})} = \frac{0{,}961 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{1{,}24 \cdot 10^{-3}} = 77{,}5\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^2\,\text{val}^{-1}.$$

Nach Gl. (220) erhält man die Ionenbeweglichkeit des Acetations:

$$\Lambda_{\text{äq}(\bar{\text{A}}^-)} = \Lambda_{0\,(\text{äq})(\text{Na}\bar{\text{A}})} - \Lambda_{Na^+} = 77{,}5 - 43{,}5 = 34\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^2\,\text{val}^{-1}.$$

Somit ist

$$\Lambda_{0\,(\text{äq})(\text{H}\bar{\text{A}})} = 315 + 34 = 349\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^2\,\text{val}^{-1},$$

während

$$\Lambda_{c\,(\text{äq})(\text{H}\bar{\text{A}})} = \frac{3{,}18 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0{,}05} = 6{,}36\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^2\,\text{val}^{-1}$$

wird; nach Gl. (216) gilt dann für den Dissoziationsgrad α der Essigsäure unter den gegebenen Bedingungen:

$$\alpha = \frac{\Lambda_{c(\text{äq})}}{\Lambda_{0\,(\text{äq})}} = \frac{6{,}36}{349} = 1{,}823 \cdot 10^{-2}.$$

Schließlich gewinnt man $K_{c(\text{Ac})}$ nach Gl. (217):

$$K_{c\,(\text{Ac})} = \frac{(1{,}823 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0{,}05}{1 - 1{,}823 \cdot 10^{-2}} = \mathbf{1{,}693 \cdot 10^{-5}\ mol/lit}.$$

*Aufgabe 130

Wie groß ist das p_H a) einer 0,01 n HCl bei 25°C, b) einer 0,01 n NaOH bei 25°C, c) einer 1,253 n/1000 HCl bei 37°C, d) einer 2,815 n/1000 NaOH bei 37°C, e) von Wasser bei 0°C, 18°C, 24°C, 25°C, 37°C und 50°C? Das Ionenprodukt des Wassers k_{H_2O} [(mol/lit)²] beträgt:

bei 0° C $k_{H_2O} = 1{,}16 \cdot 10^{-15} = 10^{-14,94}$ bei 25° C $k_{H_2O} = 1{,}1 \cdot 10^{-14} = 10^{-13,96}$,
bei 18° C $= 0{,}61 \cdot 10^{-14} = 10^{-14,21}$ bei 37° C $= 2{,}75 \cdot 10^{-14} = 10^{-13,56}$,
bei 20° C $= 0{,}72 \cdot 10^{-14} = 10^{-14,14}$ bei 50° C $= 6 \cdot 10^{-14} = 10^{-13,22}$.
bei 24° C $= 1{,}00 \cdot 10^{-14}$ (mol/lit)²

HCl und NaOH können als praktisch völlig dissoziiert betrachtet werden.

Lösung 130. Nach Gl. (236) ist $p_H = -\log c_{H^+}/(\text{mol lit}^{-1})$ und nach Gl. (229)

$$c_{H^+}\, c_{OH^-} = k_{H_2O}.$$

a) $c_{H^+} = 0{,}01$ mol lit⁻¹, $-\log c_{H^+}/(\text{mol lit}^{-1}) = \mathbf{p_H} = -(-2) = \mathbf{2}$.

b) $c_{OH^-} = 0{,}01$ [1]), $c_{H^+}\, c_{OH^-} = 10^{-13,96}$, $\log c_{H^+} + \log c_{OH^-} = -13{,}96$
$\log c_{OH^-} = -2$, $-\log c_{OH^-} (= p_{OH}) = 2$, $-\log c_{H^+} - \log c_{OH^-} = 13{,}96$
oder $p_H + p_{OH} = 13{,}96 = -\log k_{H_2O}$,
$\mathbf{p_H} = 13{,}96 - 2 = \mathbf{11{,}96}$.

c) $c_{H^+} = 1{,}253 \cdot 10^{-3}$,
$-\log c_{H^+} = \mathbf{p_H} = -(0{,}098 - 3) = \mathbf{2{,}902}$.

d) $c_{OH^-} = 2{,}815 \cdot 10^{-3}$,
$-\log c_{OH^-} = p_{OH} = -(0{,}449 - 3)$,
$\mathbf{p_H} = 13{,}56 - p_{OH}$ (bei 37°C) $= 13{,}56 + 0{,}449 - 3 = \mathbf{11{,}01}$.

e) Im Wasser ist $c_{H^+} = c_{OH^-}$ oder $p_H = p_{OH}$, also $2p_H = -\log k_{H_2O}$.

0°C: $2p_H = 14{,}94$, $\mathbf{p_H = 7{,}47}$;
18°C: $2p_H = 14{,}21$, $\mathbf{p_H = 7{,}105}$;
24°C: $2p_H = 14{,}00$, $\mathbf{p_H = 7{,}00}$;
25°C: $2p_H = 13{,}96$, $\mathbf{p_H = 6{,}98}$;
37°C: $2p_H = 13{,}56$, $\mathbf{p_H = 6{,}78}$;
50°C: $2p_H = 13{,}22$, $\mathbf{p_H = 6{,}61}$.

*Aufgabe 131

Berechne aus der Temperaturabhängigkeit des Ionenprodukts von Wasser (vgl. die Angaben in Aufgabe 130) den Mittelwert der Dissoziationswärme des Wassers bzw. der Neutralisationswärme zwischen 0°C und 25°C.

[1]) Die Dimensionsbezeichnungen werden für b) bis e) weggelassen.

Lösung 131. Die Ionenprodukte unterscheiden sich von der Dissoziationskonstanten $K_{c(Lsg)}$ des Wassers nur um einen konstanten Faktor (c_{H_2O}); denn für $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ gilt:

$$K_{c(Lsg)} = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]}$$

oder $[H^+]\,[OH^-] = k_{H_2O} = K_{c(Lsg)}\,[H_2O]$, wenn man mit [ ] die Konzentrationen bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Dissoziationswärme und Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante ist durch die Beziehungen Gl. (175) bzw. (181) gegeben, also auf unseren Fall angewendet:

$$\Delta U = 4{,}574 \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log (K_{c(Lsg)\,1}/K_{c(Lsg)\,2})\,[\mathrm{cal/mol}]\,.$$

Man erkennt, daß man hierin statt $K_{c(Lsg)}$ auch die Ionenprodukte k_{H_2O} einsetzen kann, da sich der konstante Faktor c_{H_2O} weghebt.

Einsetzen der Zahlenwerte für 25° C = 298° K und für 0° C = 273° K ergibt:

$$\Delta \boldsymbol{U} = 4{,}574 \frac{298 \cdot 273}{25} \cdot [-13{,}96 - (-14{,}94)] = \mathbf{+14{,}6\,kcal/mol}\,.$$

Bemerkung: Genauere Werte der Dissoziationswärme des Wassers bzw. der Neutralisationswärme findet man durch kalorische Messungen, und zwar ΔU = 13,7 kcal.

Aufgabe 132

Das p_H einer Mischlösung, die sowohl hinsichtlich i-Buttersäure wie Natriumisobutyrat a) 0,1 n und b) 0,01 n ist, soll bestimmt werden. Die Dissoziationskonstante der i-Buttersäure ist $K_{c(Ac)} = 1{,}44 \cdot 10^{-5}$ mol lit^{-1}. Natriumisobutyrat soll in erster Näherung als völlig dissoziiert betrachtet, der Aktivitätskoeffizient nicht berücksichtigt werden.

Lösung 132. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für das Dissoziationsgleichgewicht einer schwachen Säure:

$$\frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} = K_{c(Ac)}\,, \tag{a}$$

worin $[H^+]$ die Konzentration der H^+-Ionen, $[A^-]$ die Konzentration der Säure-Anionen und [HA] die Konzentration der undissoziierten Säure in mol/lit bedeutet.

[HA] ergibt sich aus der eingewogenen Bruttokonzentration der Säure [Ac] durch Abzug des dissoziierten Anteils, für den $[H^+]$ eingesetzt werden kann; also

$$[HA] = [Ac] - [H^+]\,. \tag{b}$$

$[A^-]$ ist die Summe aus dem dissoziierten Anteil der Säure entsprechend $[H^+]$ und der Bruttokonzentration des als völlig dissoziiert betrachteten Salzes der gleichen Säure (Natriumisobutyrat) [Sz], also

$$[A^-] = [Sz] + [H^+]\,. \tag{c}$$

Somit durch Einsetzen von (b) und (c) in (a):

$$\frac{[H^+]\,([Sz] + [H^+])}{[Ac] - [H^+]} = K_{c(Ac)} \quad \text{oder} \quad [H^+] = K_{c(Ac)} \frac{[Ac] - [H^+]}{[Sz] + [H^+]}\,. \tag{d}$$

Allgemein führt (d) durch Auflösung nach $[H^+]$ auf die quadratische Gleichung:

$$[H^+]^2 + [H^+]([Sz] + K_{c(Ac)}) - K_{c(Ac)}[Ac] = 0, \qquad \text{(e)}$$

die sich in bekannter Weise lösen läßt.

Wenn aber, wie in unserem Falle, die Dissoziationskonstante $K_{c(Ac)}$ und damit auch $[H^+]$ sehr klein ist, vereinfacht sich in erster Näherung (d) zu

$$[H^+] = K_{c(Ac)} \frac{[Ac]}{[Sz]} \qquad \text{(f)}$$

oder

$$-\log [H^+] = p_H = -\log K_{c(Ac)} + \log \frac{[Sz]}{[Ac]}. \qquad \text{(g)}$$

Aus (g) folgt, daß das p_H der Mischlösung in erster Näherung **unabhängig** von der Absolutkonzentration oder Verdünnung ist und nur von dem Mischungsverhältnis Salz/Säure abhängt, in unserem Falle also:

$$\begin{aligned} p_H &= -\log [1{,}44 \cdot 10^{-5}] + \log \frac{0{,}1}{0{,}1}, \text{ bzw. } -\log [1{,}44 \cdot 10^{-5}] + \log \frac{0{,}01}{0{,}01} \\ &= -\log [1{,}44 \cdot 10^{-5}] + 0 \\ &= -(0{,}158 - 5) = \mathbf{4{,}84}. \end{aligned}$$

Bemerkung: Analog zu (f) gilt für eine schwache Base mit der Dissoziationskonstanten $K_{c(Bas)} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$ mit der Bruttokonzentration [L] der Base und der Bruttokonzentration [Sz] des Salzes der Base:

$$[OH^-] = K_{c(Bas)} \frac{[L]}{[Sz]} \qquad \text{(h)}$$

oder mit

$$[OH^-] = \frac{k_{H_2O}}{[H^+]} \qquad \text{(i)}$$

(vgl. Aufgabe 130 und 131)

$$[H^+] = \frac{k_{H_2O}}{K_{c(Bas)}} \frac{[Sz]}{[L]}, \qquad \text{(k)}$$

$$-\log [H^+] = p_H = \log K_{c(Bas)} - \log k_{H_2O} + \log \frac{[L]}{[Sz]}. \qquad \text{(l)}$$

Die Eigenschaft der Mischungen von schwachen Säuren oder Basen und ihrer Salze, hinsichtlich ihres p_H in weiten Grenzen von der Verdünnung unabhängig zu sein und (vgl. Aufgabe 133) einer Änderung des p_H durch Zugabe von Säure oder Lauge großen Widerstand entgegenzusetzen, trug ihnen den Namen Puffersysteme ein. Sie sind von großer Wichtigkeit für Biologie und Medizin.

Die Ermittelung einer zweiten Näherung von (d) oder (e) gibt die Antwort auf die Frage, in welchen Grenzen der Verdünnung das p_H innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt. Einsetzen der ersten Näherung (f) in (d) ergibt:

$$\begin{aligned} [H^+] &= K_{c(Ac)} \frac{[Ac] - K_{c(Ac)} \frac{[Ac]}{[Sz]}}{[Sz] + K_{c(Ac)} \frac{[Ac]}{[Sz]}} = K_{c(Ac)} \frac{[Ac]}{[Sz]} \frac{1 - \frac{K_{c(Ac)}}{[Sz]}}{1 + \frac{K_{c(Ac)}[Ac]}{[Sz]^2}} \\ &\approx K_{c(Ac)} \frac{[Ac]}{[Sz]} \left(1 - \frac{K_{c(Ac)}}{[Sz]}\right) \left(1 - \frac{K_{c(Ac)}[Ac]}{[Sz]^2}\right), \end{aligned}$$

somit unter Vernachlässigung Glieder höherer Ordnung

$$[H^+] \approx K_{c(Ac)} \frac{[Ac]}{[Sz]} \left[1 - \frac{K_{c(Ac)}}{[Sz]} \left(1 + \frac{[Ac]}{[Sz]}\right)\right]. \qquad (m)$$

Zum gleichen Resultat gelangt man durch Reihenentwicklung der Lösungsformel der quadratischen Gleichung (e) für $[H^+]$.

Aus (m) folgt für das p_H:

$$p_H = -\log K_{c(Ac)} + \log \frac{[Sz]}{[Ac]} - \log \left[1 - \frac{K_{c(Ac)}}{[Sz]} \left(1 + \frac{[Ac]}{[Sz]}\right)\right] \qquad (n)$$

und, da $\log(1 - x) \approx -0{,}4343x$ ist für $x \ll 1$:

$$p_H = -\log K_{c(Ac)} + \log \frac{[Sz]}{[Ac]} + \frac{0{,}4343\, K_{c(Ac)}}{[Sz]} \left(1 + \frac{[Ac]}{[Sz]}\right). \qquad (o)$$

Demnach kommt im vorliegenden Fall eine Korrektur des p_H der Formel (g) nur in Frage, falls die Bruttokonzentration des Salzes kleiner als rd. 100 $K_{c(Ac)}$ wird, wenn man als Fehlergrenze des p_H 1% fordert.

Bei genaueren Betrachtungen muß man an Stelle der Konzentrationen im Massenwirkungsgesetz die Aktivitäten setzen [vgl. Gl. (230) bis (235)], da nicht $K_{c(Ac)}$, sondern $K_{a(Ac)} = K_{c(Ac)}(f_\pm)^2$ wirklich konstant ist, Gl. (231). Dies bedeutet, daß man in (g) $K_{a(Ac)}/(f_\pm)^2$ an Stelle von $K_{c(Ac)}$ setzen muß. Ebenso läßt sich eine unvollständige Dissoziation des Salzes durch Einführung eines Dissoziationsgrads α_{Sz} des Salzes berücksichtigen, indem man α_{Sz} [Sz] statt [Sz] einsetzt.

Unter diesen Umständen wird aus (g)

$$p_H = -\log K_{a(Ac)} + 2 \log f_\pm + \log \alpha_{Sz} + \log \frac{[Sz]}{[Ac]}, \qquad (p)$$

wobei $\log f_\pm$ nach Gl. (234) oder (235) mit (231) von der ionalen Gesamtkonzentration (bzw. Ionenstärke) abhängt.

Aufgabe 133

Man bestimme die Änderung des p_H bei Zugabe von a) 1/1000 mol HCl, b) 1/1000 mol NaOH zu einem Liter einer Puffermischung, die aus gleichen Anteilen von i-Buttersäure und Natriumisobutyrat ([α] 0,1 mol, [β] 0,01 mol) besteht, c) man vergleiche diese p_H-Änderung mit der p_H-Änderung, die man erhält, wenn man 1/1000 mol HCl zu einem Liter HCl vom p_H der obigen i-Buttersäure-Natrium-i-butyrat-Mischung zufügt. Die Dissoziationskonstante der i-Buttersäure ist $K_{c(Ac)} = 1{,}44 \cdot 10^{-5}$ mol lit^{-1}. Vgl. auch die Ausführungen in Aufgabe 132, insbesondere Gleichung (g).

Lösung 133. Nach Gleichung (g) in Aufgabe 132 gilt:

$$p_H = -K_{c(Ac)} + \log \frac{[Sz]}{[Ac]}, \quad [Sz] = \text{Gesamt-Salz}, \quad [Ac] = \text{Gesamt-Säure}. \qquad (a)$$

a) [α] Zugabe von 1/1000 mol HCl vermindert die 0,1 mol Salz um 0,001 mol zu 0,099 mol Salz, und vermehrt die 0,1 mol Säure zu 0,101 mol Säure, da die H^+-Ionen der völlig dissoziierten HCl mit den i-Butyrationen des Natrium-i-butyrats undissoziierte i-Buttersäure bilden. Also

$$\left.\begin{aligned} p_H &= -\log 1{,}44 \cdot 10^{-5} + \log \frac{0{,}099}{0{,}101}, \\ \mathbf{p_H} &= \mathbf{4{,}84_2 - 0{,}009 = 4{,}83} \end{aligned}\right\} \qquad (b)$$

oder Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration um $\frac{101}{99} = 1{,}02$fache, also um 2%

Für den Fall [β], daß die Pufferlösung je 0,01 mol Salz und Säure enthält, wird der zweite Summand in (b): $\log \frac{0,009}{0,011} = -0,087$; demnach für das $\boldsymbol{p_H = 4,84_2 - 0,087 = 4,75}$ oder Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration um $\frac{11}{9} = 1,22$fache, also um **22%**.

b) Umgekehrt vermehrt Zugabe von 1/1000 mol NaOH im selben Maße die Salzmenge auf Kosten der Säuremenge, so daß in den entsprechenden Fällen eine entsprechende Abnahme des p_H erfolgt.

c) Ein Liter einer HCl-Lösung von einer H^+-Konzentration entsprechend $K_{c(Ac)} = 1,44 \cdot 10^{-5}$ mol/lit ($\boldsymbol{p_H = 4,84}$) erhält durch Zugabe von 1/1000 mol HCl eine H^+-Konzentration von $101,44 \cdot 10^{-5}$ mol/lit oder ein $\boldsymbol{p_H} = -(0,006 - 3) = \mathbf{2,99}$. Die Pufferwirkung im Falle der i-Buttersäure-i-Butyrat-Mischlösung ist offensichtlich.

Bemerkung: Man kann sich die Frage stellen, bei welchem Verhältnis Bruttosalz : Bruttosäure, [Sz]/[Ac], die Pufferwirkung gegenüber Zugabe einer starken Säure oder Base am günstigsten ist. Als Maß der Pufferwirkung kann man die Änderung des p_H pro Einheitsmenge zugegebener Lauge (oder Säure), also $\frac{d p_H}{d[L]}$ ([L] = mol Lauge) betrachten. Dann beschränkt sich das Problem auf die Bestimmung des Minimums von $\frac{d p_H}{d[L]}$ in Abhängigkeit von [L]. Man hat nach (a) für einen Säure-Salz-Puffer:

$$\left.\begin{aligned} p_H &= -\log K_{c(Ac)} + \log \frac{[Sz] + [L]}{[Ac] - [L]}, \\ \frac{d p_H}{d[L]} &= 0,4343 \left(\frac{1}{[Sz] + [L]} + \frac{1}{[Ac] - [L]}\right). \end{aligned}\right\} \quad (c)$$

Zur Bestimmung des Minimums setzt man bekanntlich den Differentialquotient von $\frac{d p_H}{d[L]}$ gleich Null:

$$\frac{d^2 p_H}{(d[L])^2} = -0,4343 \left[\left(\frac{1}{[Sz] + [L]}\right)^2 - \left(\frac{1}{[Ac] - [L]}\right)^2\right] = 0, \quad \text{oder} \quad [Sz] + [L] = [Ac] - [L]. \quad (d)$$

Die beste Pufferwirkung ergibt sich also, wenn nach Zugabe der Lauge gleiche Mengen Salz und Säure in der Mischung vorhanden sind.

Gleichung (c) gibt für [Sz] = 0 die Titrationskurve wieder, die man erhält, wenn man eine schwache Säure mit Lauge titriert.

Für die Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure gilt entsprechend [nach (1) der Aufgabe 132 – durch Zugabe von Säure wird bei der Neutralisation der Lauge die Menge der Lauge in gleichem Maße vermindert und die Menge des Salzes in gleichem Maße vermehrt –]:

$$p_H = +\log K_{c(Bas)} - \log k_{H_2O} + \log \frac{[L] - [Ac]}{[Sz] + [Ac]}. \quad (e)$$

Die Titrationskurve (c) (p_H als Ordinate in Abhängigkeit von [L] als Abszisse) steigt für kleine Werte von [L] steil an, erreicht

$$\text{bei } [L] = [Ac]/2 \text{ einen flachen Wendepunkt mit } p_H = -\log K_{c(Ac)}; \quad (f)$$

denn $\frac{d^2 p_H}{(d[L])^2} = 0$ bedeutet einen Wendepunkt der Titrationskurve (c) und die hierfür geltende Gleichung (d) gibt mit [Sz] = 0 : [L] = [Ac] − [L] oder [L] = [Ac]/2; Einsetzen von (d) in (c) ergibt (f). Die Titrationskurve (c) steigt, wenn [L] in der Nähe von [Ac] liegt (Neutralpunkt), wieder stark an, um dann die p_H-Werte der reinen Überschußlauge anzuzeigen. Bei der Titration von schwachen Basen mit Säuren liegt der Wendepunkt entsprechend

$$\text{bei } [Ac] = [L]/2, \; p_H = -\log k_{H_2O} + \log K_{c(Bas)}. \quad (g)$$

Die für schwache Säuren annähernd gleichgeformten, ∼-förmigen Kurvenstücke liegen um so höher, je schwächer die Säure ist. Über Anwendungen der Puffergleichungen siehe Aufgabe 140. Vgl. auch Bemerkung zu Aufgabe 199.

Aufgabe 134

Eine Mischlösung enthält 0,2 mol/lit Essigsäure mit a) 0,1 mol/lit Milchsäure, b) mit 0,1 mol/lit HCl. Man bestimme den Dissoziationsgrad ε_m und μ_m der Essigsäure und der Milchsäure in der Mischung und vergleiche die erhaltenen Werte mit dem Dissoziationsgrad ε und μ der unvermischten Säuren gleicher Konzentration.

$K_{c(Lsg)}$ der Essigsäure: $K_E = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$ mol lit^{-1}; $K_{c(Lsg)}$ der Milchsäure: $K_M = 1{,}38 \cdot 10^{-4}$ mol lit^{-1} (bei 25 °C); HCl kann als praktisch völlig dissoziiert angenommen werden.

Lösung 134. Da es sich bei der Essigsäure und Milchsäure um schwache Säuren mit geringem Dissoziationsgrad handelt, kann man die Dissoziationsgleichung (217)

$$K_{c(Lsg)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad \text{zu} \quad K_{c(Lsg)} = c\alpha^2 \quad \text{oder} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{c(Lsg)}}{c}} \tag{a}$$

vereinfachen; vgl. Gl. (219).
Somit wird für den Dissoziationsgrad der Essigsäure:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1{,}76 \cdot 10^{-5}}{0{,}2}} = \mathbf{0{,}938 \cdot 10^{-2}} = \sqrt{\frac{K_E}{c_E}}, \tag{b}$$

der Milchsäure:

$$\mu = \sqrt{\frac{1{,}38 \cdot 10^{-4}}{0{,}1}} = \mathbf{3{,}72 \cdot 10^{-2}} = \sqrt{\frac{K_M}{c_M}}. \tag{c}$$

a) In der Mischlösung (Essigsäure + Milchsäure) ist die Konzentration des Acetations $\varepsilon_m c_E$, der undissoziierten Essigsäure $(1-\varepsilon_m)\,c_E$, des Lactations $\mu_m c_M$, der undissoziierten Milchsäure $(1-\mu_m)\,c_M$, der H^+-Ionen $(\varepsilon_m c_E + \mu_m c_M)$.

Demnach lautet das Massenwirkungsgesetz

für die Essigsäure:

$$K_E = \frac{\varepsilon_m c_E (\varepsilon_m c_E + \mu_m c_M)}{(1-\varepsilon_m)\,c_E} \quad \text{oder mit } \varepsilon_m \ll 1 \text{ und nach (a):}$$

$$K_E \approx \varepsilon^2 c_E \approx \varepsilon_m (\varepsilon_m c_E + \mu_m c_M); \tag{d}$$

für die Milchsäure:

$$K_M = \frac{\mu_m c_M (\varepsilon_m c_E + \mu_m c_M)}{(1-\mu_m)\,c_M} \quad \text{oder mit } \mu_m \ll 1 \text{ und nach (b):}$$

$$K_M \approx \mu^2 c_M \approx \mu_m (\varepsilon_m c_E + \mu_m c_M). \tag{e}$$

Division von (d) und (e) ergibt:

$$\frac{K_E}{K_M} \approx \frac{\varepsilon_m}{\mu_m}. \tag{f}$$

Eliminiert man μ_m aus (d) und (f), so erhält man:

$$\varepsilon^2 c_E \approx \varepsilon_m \left(\varepsilon_m c_E + \varepsilon_m \frac{K_M c_M}{K_E}\right) \quad \text{und} \quad \varepsilon_m \approx \frac{\varepsilon}{\sqrt{1 + \frac{K_M c_M}{K_E c_E}}}; \tag{g}$$

und ebenso durch Elimination von ε_m aus (e) und (f):

$$\mu_m \approx \frac{\mu}{\sqrt{1 + \frac{K_E c_E}{K_M c_M}}}. \tag{h}$$

Einsetzen ergibt:

$$\varepsilon_m = \frac{0{,}938 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{1 + \frac{1{,}38 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}1}{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}2}}} = 0{,}938 \cdot 10^{-2}/2{,}22 = \mathbf{0{,}42 \cdot 10^{-2}}. \tag{i}$$

Der Dissoziationsgrad der schwächeren Essigsäure sinkt also auf weniger als die Hälfte ab.

$$\mu_m = \frac{3{,}72 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{1 + 0{,}255}} = 3{,}72 \cdot 10^{-2}/1{,}12 = \mathbf{3{,}32 \cdot 10^{-2}}. \tag{k}$$

Der Dissoziationsgrad der stärkeren Säure wird also nur um etwa 12% erniedrigt.

b) In diesem Fall ist $\varepsilon_m \ll 1$, μ_m dagegen ≈ 1 (HCl). (d) wird also:

$$K_E = \varepsilon_m \frac{(\varepsilon_m c_E + c_M)}{1 - \varepsilon_m} \approx \varepsilon_m c_M \quad \text{oder} \quad \varepsilon_m = \frac{K_E}{c_M}. \tag{l}$$

Eingesetzt:

$$\varepsilon_m = \frac{1{,}76 \cdot 10^{-5}}{0{,}1} = \mathbf{1{,}76 \cdot 10^{-4}}. \tag{m}$$

Der Dissoziationsgrad der Essigsäure geht demnach von $0{,}938 \cdot 10^{-2}$ auf $1{,}76 \cdot 10^{-4}$ zurück.

Bemerkung: Aus diesem Beispiel und aus den Gleichungen (g), (h) und (l) erkennt man, daß in einer Mischung von zwei schwachen Säuren oder einer schwachen und einer starken Säure der Dissoziationsgrad der schwächeren Säure stark vermindert, der Dissoziationsgrad der stärkeren Säure wenig oder gar nicht vermindert wird.

Aufgabe 135

Die Oxalsäure $(COOH)_2$ ist eine zweibasige Säure. Bei 25°C ist die Dissoziationskonstante der 1. Stufe $K_1 = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$ mol lit^{-1}, der 2. Stufe $K_2 = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol lit^{-1}. Man bestimme den Dissoziationsgrad α und β der beiden Stufen für $c = 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ und 10^{-5} mol/lit und stelle die Werte den Dissoziationsgraden α^* und β^* einbasiger Säuren mit den Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 gegenüber. Bei der Berechnung mache man jeweils bei entsprechenden numerischen Werten von geeigneten Näherungsrechnungen Gebrauch.

Lösung 135. Die Gleichung der 1. Stufe lautet: $H_2C_2O_4 = H^+ + HC_2O_4'$.
Die Gleichung der 2. Stufe lautet: $HC_2O_4' = H^+ + C_2O_4''$.

Die Konzentrationen der Reaktionspartner sind:

$$\begin{aligned}
[H_2C_2O_4] &= (1-\alpha)\,c, \\
[HC_2O_4'] &= \alpha c(1-\beta) \\
[C_2O_4''] &= \alpha c \beta, \\
[H^+] &= \alpha c + \alpha c \beta = \alpha(1+\beta)\,c,
\end{aligned}$$

c = Bruttokonzentration der eingewogenen Oxalsäure in mol/lit.

wie man sich zweckmäßigerweise am folgenden Schema klarmacht:

I.		II.	
$H_2C_2O_4 \rightarrow$	HC_2O_4'	HC_2O_4' $\rightarrow$	C_2O_4''
$(1-\alpha)c$	αc	$\alpha c(1-\beta)$	$\alpha c \beta$
H^+		H^+	
αc		$\alpha c \beta$	

$$\underbrace{\alpha c \qquad\qquad \alpha c\beta}_{\alpha c(1+\beta)}$$

Somit ergibt das Massenwirkungsgesetz für die 1. Stufe:

$$\frac{\alpha(1+\beta)c\,\alpha c(1-\beta)}{(1-\alpha)c} = K_1 \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha^2(1+\beta)(1-\beta)}{1-\alpha} = \frac{K_1}{c} \tag{a}$$

und für die 2. Stufe:

$$\frac{\alpha(1+\beta)c\,\alpha\beta c}{\alpha c(1-\beta)} = K_2 \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha\beta(1+\beta)}{(1-\beta)} = \frac{K_2}{c}. \tag{b}$$

Da K_1 mit $5{,}9 \cdot 10^{-2}$ mol lit^{-1} ziemlich groß, K_2 dagegen relativ hierzu und absolut mit $6{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol lit^{-1} sehr klein ist, kann man insbesondere für große c bei der Gleichung (a) in den Ausdrücken $(1+\beta)$ und $(1-\beta)$ β als klein gegen 1 vernachlässigen, dagegen nicht α in $(1-\alpha)$. Demnach ergibt sich für:

$$\alpha \approx \frac{-K_1/c + \sqrt{(K_1/c)^2 + 4K_1/c}}{2}. \tag{c}$$

Aus (b) wird $\alpha = \frac{K_2(1-\beta)}{c(1+\beta)\beta}$ oder, für $\beta \ll 1$ und $\frac{1-\beta}{1+\beta} \approx 1 - 2\beta$,

$$\alpha \approx \frac{K_2(1-2\beta)}{c\beta}, \quad \text{oder} \quad \beta \approx \frac{K_2/c}{\alpha + 2K_2/c} \quad \text{für kleine Werte } K_2/c. \tag{d}$$

Für größere Werte von K_2/c muß man (b) nach β auflösen und erhält

$$\beta = \frac{-\left(\alpha + \frac{K_2}{c}\right) + \sqrt{\left(\alpha + \frac{K_2}{c}\right)^2 + 4\alpha K_2/c}}{2\alpha}, \tag{e}$$

wobei dann $\alpha \approx 1$ ist. α^* und β^* lassen sich nach den üblichen Dissoziationsgleichungen $\frac{\alpha^{*2}c}{(1-\alpha^*)} = K_1$, bzw. $\frac{\beta^{*2}c}{(1-\beta^*)} = K_2$ durch Auflösung nach α^* bzw. β^* ermitteln.

Hierbei findet man für α^* die gleiche Formel (c) wie für α. Somit wird α durch die zweite Dissoziationsstufe praktisch nicht beeinflußt.

Für β^* erhält man

$$\beta^* = \frac{-K_2/c + \sqrt{(K_2/c)^2 + 4K_2/c}}{2}. \tag{f}$$

Einsetzen der numerischen Werte ergibt:

für $c = 1$ mol/lit: $\frac{K_1}{c} = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$, $\frac{K_2}{c} = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$,
nach (c): $\alpha = 0{,}215 = \alpha^*$,
nach (d): $\beta = 2{,}97 \cdot 10^{-4}$,
nach (f): $\beta^* = 8{,}0 \cdot 10^{-3}$;

für $c = 0{,}1$ mol/lit: $\frac{K_1}{c} = 5{,}9 \cdot 10^{-1}$, $\frac{K_2}{c} = 6{,}4 \cdot 10^{-4}$,
nach (c): $\alpha = 0{,}528 = \alpha^*$,
nach (d): $\beta = 1{,}21 \cdot 10^{-3}$,
nach (f): $\beta^* = 2{,}53 \cdot 10^{-2}$;

für $c = 0{,}01$ mol/lit: $\frac{K_1}{c} = 5{,}9$, $\frac{K_2}{c} = 6{,}4 \cdot 10^{-3}$,
nach (c): $\alpha = 0{,}871_5 = \alpha^*$,
nach (d): $\beta = 7{,}24 \cdot 10^{-3}$,
nach (f): $\beta^* = 8{,}0 \cdot 10^{-2}$;

für $c = 0{,}001$ mol/lit: $\frac{K_1}{c} = 59$, $\frac{K_2}{c} = 6{,}4 \cdot 10^{-2}$,
nach (c): $\alpha = 0{,}984 = \alpha^*$,
nach (d): $\beta = 0{,}0575$,
nach (f): $\beta^* = 0{,}223$;

für $c = 0{,}0001$ mol/lit: $\frac{K_1}{c} = 590$, $\frac{K_2}{c} = 0{,}64$,
nach (c): $\alpha = 0{,}998_5 = \alpha^*$,
nach (e): $\beta = 0{,}326$,
nach (f): $\beta^* = 0{,}542$;

für $c = 0{,}00001$ mol/lit: $\frac{K_1}{c} = 5900$, $\frac{K_2}{c} = 6{,}4$,
nach (c): $\alpha = 1{,}0 = \alpha^*$,
nach (e): $\beta = 0{,}782$,
nach (f): $\beta^* = 0{,}88$.

Man erkennt, insbesondere nach Auftragen der erhaltenen Werte (vgl. Bild 19) in Abhängigkeit von $\log c$, daß 1.) der Dissoziationsgrad der 1. Stufe (α) sich vom Dissoziationsgrad einer einbasigen Säure gleicher Dissoziationskonstante (α^*) praktisch nicht unterscheidet, 2.) der Dissoziationsgrad der 2. Stufe (β) gegenüber dem Dissoziationsgrad einer einbasigen Säure gleicher Dissoziationskonstante stark zurückgedrängt ist, und zwar derart, daß, wie man aus dem Bild erkennt, die Dissoziation der 2. Stufe praktisch erst beginnt ($\beta \approx 0$), wenn in der 1. Stufe schon vollkommene Dissoziation eingetreten ist ($\alpha \approx 1$).

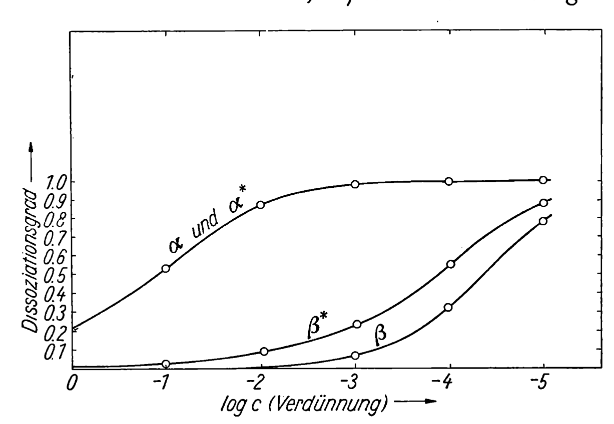


Bild 19. Abhängigkeit des Dissoziationsgrades der zweibasigen Oxalsäure von der Konzentration

Bemerkung: Hinsichtlich der Beeinflussung der Dissoziationsgrade ist eine zweibasige Säure der Mischung einer stärkeren und einer schwächeren Säure ähnlich (vgl. Bemerkung zu Aufgabe 134). Die Beobachtung, daß die Dissoziation der höheren Stufe erst beginnt, wenn die niedere Stufe schon dissoziiert ist, läßt erkennen, daß sich die Mischung einer zweibasigen Säure mit ihrem Alkalihydrogensalz (z.B. H_2CO_3 mit $NaHCO_3$) oder die Mischung von einem primären Salz und einem sekundären Salz einer dreibasigen Säure (z.B. H_2NaPO_4 und HNa_2PO_4)

wie ein Puffersystem einer schwachen einwertigen Säure mit dem zugehörigen Salz (z.B. Essigsäure und Natrium-Acetat) verhalten muß. Die höhere Stufe macht sich in dem Wirkungsbereich des Puffers noch gar nicht bemerkbar. Man kann also für solche Systeme auch die Näherungsgleichung (g) der Aufgabe 132 verwenden.

Die Beobachtung, daß die Dissoziationskonstante der höheren Stufe wesentlich geringer ist als diejenige der niederen Stufe, gilt allgemein. Von vornherein kann man abschätzen, daß die Dissoziationskonstante der niederen Stufe mindestens rd. achtmal größer sein muß, da 1.) die H^+-Ionen in der höheren Stufe bei ihrer Molekularbewegung a priori eine doppelt so große Anlagerungswahrscheinlichkeit (2 freie Anlagerungsstellen) und eine halb so große Dissoziationswahrscheinlichkeit wie die H^+-Ionen der niederen Stufe haben (halb so viele abdissoziierbare H^+-Ionen), und da 2.) die Anziehungskräfte für die H^+-Ionen der 2. Stufe mindestens doppelt so groß sind, weil doppelt so viel negativ geladene Reststellen vorhanden sind. Eine genauere Überlegung muß die Entfernung und induktive Koppelung der Ladungen berücksichtigen.

Aufgabe 136

In welchem Verhältnis muß man im Phosphatpuffer primäres und sekundäres Natriumphosphat (NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4) mischen, um ein p_H a) von 7,0 und b) von 5,5 einzustellen, und welche Absolutkonzentrationen (in mol/lit) der einzelnen Salze müssen vorhanden sein, wenn die Gesamt-Salzkonzentration 0,20 mol/lit betragen soll?

Die Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure H_3PO_4 sind bei 25°C:

$$K_a^{I} = 7{,}52 \cdot 10^{-3}\,\text{mol lit}^{-1},$$

$$K_a^{II} = 6{,}23 \cdot 10^{-8}\,\text{mol lit}^{-1},$$

$$K_a^{III} = 1{,}8 \cdot 10^{-12}\,\text{mol lit}^{-1}.$$

Der mittlere Ionenaktivitätskoeffizient für Natriumphosphat in wässeriger Lösung ist $f^{\pm} = 0{,}56$ für eine Salzkonzentration von 0,2 mol/lit. Bei der Berechnung vgl. die Ausführungen in Aufgabe 132, insbesondere Gleichung (p), und die Bemerkung zu Aufgabe 135.

Lösung 136. Die Dissoziationskonstanten zeigen, daß unter den gegebenen Konzentrationsbedingungen die I. Stufe praktisch völlig dissoziiert, die III. Stufe praktisch undissoziiert ist, somit nur das Gleichgewicht der II. Stufe mit NaH_2PO_4 als Säure – und mit Na_2HPO_4 als Salzkomponente eines Puffersystems eine Rolle spielt. Da als Gleichgewichtskonstanten die aus den Aktivitäten berechneten konzentrationsunabhängigen K_a-Werte angegeben sind, können wir die genaue Formel (p) der Aufgabe 132 zur Berechnung verwenden (α des Salzes ≈ 1).

Einsetzen der Zahlenwerte in (p) der Aufgabe 132 ergibt für Fall a):

$$7{,}0 = -\log 6{,}23 \cdot 10^{-8} + 2 \log 0{,}56 + \log \frac{[\text{sek. Phosphat}]}{[\text{prim. Phosphat}]},$$

$$\log \frac{[\text{sek. Phosphat}]}{[\text{prim. Phosphat}]} = \log \frac{10^7 \cdot 6{,}23 \cdot 10^{-8}}{0{,}56^2} = \log 1{,}99,$$

$$\frac{\textbf{[sek. Phosphat]}}{\textbf{[prim. Phosphat]}} = \mathbf{1{,}99 \approx 2:1;} \tag{a}$$

für Fall b):

$$\log \frac{[\text{sek. Phosphat}]}{[\text{prim. Phosphat}]} = 5{,}5 + \log 6{,}23 \cdot 10^{-8} - 2 \log 0{,}56 = 0{,}798 - 2,$$

$$\frac{\textbf{[sek. Phosphat]}}{\textbf{[prim. Phosphat]}} = \mathbf{0{,}0628 \approx 1:16.} \tag{b}$$

Zur Bestimmung der Absolutkonzentrationen muß man noch zu der Gleichung (a) bzw. (b) die Gleichung:

$$[\text{sek. Phosphat}] + [\text{prim. Phosphat}] = 0{,}20 \text{ mol/lit} \qquad \text{(c)}$$

hinzunehmen.

Durch Elimination findet man aus (a) und (c):

$$\textbf{sek. Phosphat: } \frac{0{,}2\cdot 2}{3} = \mathbf{0{,}133 \text{ mol/lit}},$$

$$\textbf{prim. Phosphat: } \quad \mathbf{0{,}067 \text{ mol/lit}};$$

aus (b) und (c):

$$\textbf{sek. Phosphat: } \frac{0{,}2\cdot 1}{17} = \mathbf{0{,}0118 \text{ mol/lit}},$$

$$\textbf{prim. Phosphat: } \quad \mathbf{0{,}1882 \text{ mol/lit}}.$$

Bemerkung: Das System: Primäres – sekundäres Phosphat spielt eine Rolle als Puffersystem des Harns, dessen p_H normalerweise zwischen 6,5 und 5, also im schwach sauren Bereich liegt. Pflanzennahrung macht durch Ausscheidung von Alkalibicarbonat den Harn weniger sauer, Fleischnahrung dagegen saurer. Stark alkalischer Harn wird durch Ausfällung von Calciumcarbonat und Calciumphosphat, stark saurer Harn durch Ausfällung von Harnsäure, die in saurer Lösung schwer löslich ist, trübe.

Aufgabe 137

Im Blut ist das wichtigste Puffersystem der Kohlensäure-Natriumbicarbonat-Puffer: $H_2CO_3 = H^+ + HCO_3'$ mit $NaHCO_3$ als Salz. In einer Blutprobe ergab die Bestimmung des Gesamt-CO_2 (in der Kohlensäure und im Bicarbonat) 53,5 cm³ CO_2 pro 100 cm³ Blut (53,5 Vol.-% CO_2). Die Menge von freiem CO_2 ergibt sich aus dem *Bunsen*schen Absorptionskoeffizienten für CO_2 in Blut bei Körpertemperatur $\alpha_{CO_2}^{Bu} = 0{,}511$ cm³ CO_2/(cm³ Atm) Blut und aus dem Partialdruck von CO_2 in der Lunge $p_{CO_2} = 40$ mm Hg. Die scheinbaren Dissoziationskonstanten von H_2CO_3 sind $K_a^I = 4{,}31 \cdot 10^{-7}$ mol lit^{-1} und $K_a^{II} = 5{,}61 \cdot 10^{-11}$ mol lit^{-1}, scheinbar, weil als undissoziierte H_2CO_3 des Massenwirkungsgesetzes das gesamte in Wasser gelöste freie CO_2 eingesetzt werden soll. Da die Gesamtmolarität an gelösten Stoffen im Blut etwa 0,3 mol/lit beträgt, hat man als mittleren Aktivitätskoeffizienten von $NaHCO_3$ (1-1-wertig) für 0,3 molare Lösungen $f_{\pm} = 0{,}74$ zu verwenden.

Man berechne unter den gegebenen Bedingungen das p_H der Blutprobe. Man beachte hierbei die Ausführungen der Aufgabe 132, insbesondere Formel (p) und die Bemerkung von Aufgabe 135.

Lösung 137. Die Dissoziationskonstanten der Kohlensäure zeigen, daß nur die 1. Stufe im Puffersystem eine Rolle spielen kann, die 2. Stufe dagegen praktisch undissoziiert ist. Da die konzentrationsunabhängigen K_a-Werte gegeben sind, können wir die genaue Formel (p) der Aufgabe 132 zur Berechnung des p_H verwenden; $NaHCO_3$ ist in der 1. Stufe praktisch völlig dissoziiert.

Nach (p) der Aufgabe 132 hat man somit:

$$p_H = -\log 4{,}31 \cdot 10^{-7} + 2 \log 0{,}74 + \log \frac{[NaHCO_3]}{[H_2CO_3]}. \qquad \text{(a)}$$

Nach dem *Henry*schen Gesetz gilt für das pro cm³ Blut absorbierte CO_2-Volumen in Ncm³ [vgl. Gl. (166), S. 114]:

$$v_{L(CO_2)} = \alpha_{CO_2}^{Bu}\, p_{CO_2} \quad (p \text{ in Atm}). \qquad \text{(b)}$$

Demnach im obigen Fall für 100 cm³ Blut:

$$V_{CO_2} = 0{,}511 \cdot 100 \cdot 40/760 = 2{,}69\,\text{cm}^3\,CO_2/100\,\text{cm}^3\,\text{Blut} \;(= 2{,}69\ \text{Vol.-\%}\ \text{freies}\ CO_2). \quad \text{(c)}$$

Die Menge Bicarbonat erhält man, indem man das freie CO_2 vom Gesamt-CO_2 abzieht:

$$53{,}5 - 2{,}69 = 50{,}81\ \text{Vol.-\%}\ [= \text{Mol-\%};\ \text{vgl. Gl. (11)}]. \quad \text{(d)}$$

Somit wird:

$$\log \frac{[NaHCO_3]}{[H_2CO_3]} = \log \frac{53{,}5 - 2{,}69}{2{,}69} = \log \frac{50{,}81}{2{,}69} = 1{,}276\,. \quad \text{(e)}$$

Also nach (a):

$$p_H = -(0{,}634 - 7) + 2 \cdot (0{,}869 - 1) + 1{,}276 = \mathbf{7{,}38}. \quad \text{(f)}$$

Bemerkung: Die allgemeine Pufferungsgleichung (p) der Aufgabe 132, angewandt auf die Blutpufferung in der Form (a) heißt die Formel von *Henderson-Hasselbalch*. Die Bestimmung des Gesamt-CO_2 im Blut wird im Apparat von *van Slyke* durch volumetrische Messung des mit Säure frei gemachten CO_2 durchgeführt.

Aufgabe 138

Es soll der Calciumionen-Gehalt des Blutes aus dem p_H und dem Natriumbicarbonat $NaHCO_3$ (der Alkalireserve) des Blutes abgeschätzt werden. Hierfür ist die Gleichung maßgebend:

$$CaCO_{3\,(\text{fest})} + H^+ = Ca^{++} + HCO_3^-, \quad \text{(a)}$$

$$[\text{oder}\ CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2].$$

Das Blut-p_H und die Bicarbonat-Konzentration sind, wie aus Aufgabe 137 zu entnehmen ist: $p_H = 7{,}38$, [Bicarbonat] $= 50{,}81$ Vol.-% CO_2 bei 37°C. Da die Gesamt-Molarität an gelösten Stoffen im Blut rd. 0,3 mol/lit beträgt (vgl. Aufgabe 137), hat man als mittleren Aktivitätskoeffizienten von $NaHCO_3$ (und $HHCO_3$) (1-1-wertig) $f^\pm = 0{,}74$ und für $Ca(HCO_3)_2$ (2-1-1-wertig) $f^\pm = 0{,}39$ anzusetzen.

Die Gleichgewichtskonstante K_a für das Gleichgewicht (a) ist in 1. Näherung nach Gl. (197) zu berechnen. Aus den Tabellenwerken (vgl. S. 96) entnimmt man: Bildungsenthalpie für

Ca^{++}_{aq}	(25°C, 1 Atm, 1 mol/lit)	$\Delta H^B = -129{,}5$ kcal mol⁻¹
$HCO^-_{3\,(aq)}$	(25°C, 1 Atm, 1 mol/lit)	$\Delta H^B = -164{,}6$ kcal mol⁻¹
H^+_{aq}	(25°C, 1 Atm, 1 mol/lit)	$\Delta H^B = 0$ kcal mol⁻¹
$CaCO_{3\,(\text{fest})}$	(25°C, 1 Atm)	$\Delta H^B = -288{,}5$ kcal mol⁻¹

Entsprechend die Standardentropien

$$\text{für}\ Ca^{++}_{aq} \quad S_{0\,298} = -11{,}4\ \text{Cl/mol},$$
$$\text{für}\ HCO^-_{3\,(aq)} \quad = +22{,}2\ \text{Cl/mol},$$
$$\text{für}\ H^+_{aq} \quad = 0{,}0\ \text{Cl/mol}^{1)},$$
$$\text{für}\ CaCO_{3\,(\text{fest})} \quad = +22{,}2\ \text{Cl/mol}.$$

[1]) Die Standardentropien von Ionen bei 25° C und 1 Atm in wässeriger Lösung der Konzentration 1 mol/lit beziehen sich auf ideales Verhalten (Aktivitätskoeffizient $f = 1$). Sie sind auf die Standardentropie des H^+_{aq}-Ions bezogen ($S_0(H^+_{aq}) = 0{,}0$ Cl/mol). Der Absolutwert der Standardentropie des H^+_{aq}-Ions ist etwa $-5{,}0$ Cl/mol.

Lösung 138. Das Massenwirkungsgesetz gibt für (a) nach Gl. (231):

$$K_a = \frac{[Ca^{++}]\, f_{Ca^{++}}\, [HCO_3^-]\, f_{HCO_3^-}}{[H^+]\, f_{H^+}} \left(\frac{f_{HCO_3^-}}{f_{HCO_3^-}}\right). \tag{b}$$

Hierin ist $f_{Ca^{++}}\, (f_{HCO_3^-})^2 = f_\pm^3$ für $Ca(HCO_3)_2$ und $f_{H^+}\, f_{HCO_3^-} = f_\pm^2$ für H_2CO_3 oder $NaHCO_3$ (näherungsweise).

Nach den Angaben der Aufgabe wird $f_\pm^3$ für $Ca(HCO_3)_2 = 0{,}39^3 = 0{,}05932$ und $f_\pm^2$ für $H_2CO_3 = 0{,}74^2 = 0{,}5476$.

Aus $p_H = 7{,}38$ folgt $[H^+] = \text{num}\,(-7{,}38) = \text{num}\,(0{,}62 - 8) = 4{,}17 \cdot 10^{-8}$ mol/lit. Aus 50,81 Vol.-% CO_2 bei 37° im Bicarbonat ergibt sich die Konzentration in mol/lit, wie folgt:

Es sind 508,1 cm³ CO_2 bei 37° C in 1000 cm³ Blut. Das Molvolumen eines Gases bei 37° C oder 310° K ist $\frac{22{,}4 \cdot 310}{273} = 25{,}44$ lit mol^{-1}, somit $\frac{508{,}1}{25{,}44 \cdot 10^3} = 1{,}998 \cdot 10^{-2}$ mol/lit. Bicarbonat-Ionen.

Damit folgt aus (b):

$$K_a = \frac{[Ca^{++}] \cdot 1{,}998 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}05932}{4{,}17 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}5476}\,[\text{mol/lit.}] \quad \text{oder} \quad [Ca^{++}] = K_a \cdot 1{,}926 \cdot 10^{-5}\,[\text{mol/lit.}]. \tag{c}$$

Zur Berechnung von K_a nach Gl. (197) bestimmt man nach (146):

$$\begin{aligned} \Delta H_{0\,298} &= \Delta H^B_{Ca^{++}} + \Delta H^B_{HCO_3^-} - \Delta H^B_{H^+} - \Delta H^B_{CaCO_3} \\ &= -129{,}5 - 164{,}6 - (-288{,}5) = -5{,}6\ \text{kcal/mol} = -5600\ \text{cal/mol}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{0\,298} &= S_{0\,298(Ca^{++})} + S_{0\,298(HCO_3^-)} - S_{0\,298(H^+)} - S_{0\,298(CaCO_3)} \\ &= -11{,}4 + 22{,}2 - 22{,}2 = -11{,}4\ \text{Cl/mol}. \end{aligned}$$

Mit $T = 310°$ K wird Gl. (197):

$$\left.\begin{aligned} \log K_a/(\text{mol lit}^{-1}) &= -\frac{\Delta H_{0\,298}}{4{,}574\,T} + \frac{\Delta S_{0\,298}}{4{,}574} = \frac{5600}{4{,}574 \cdot 310} - \frac{11{,}4}{4{,}574} = 1{,}45_5, \\ K_a &= 28{,}5/(\text{mol lit}^{-1}). \end{aligned}\right\} \tag{d}$$

Setzt man K_a in (c) ein, so ergibt sich:

$$[\mathbf{Ca^{++}}] = 1{,}926 \cdot 10^{-5} \cdot 28{,}5 = 5{,}49 \cdot 10^{-4}\ \text{mol/lit} = 0{,}549\ \text{millimol/lit}$$

oder mit dem Atomgewicht von Ca = 40,08:

$$0{,}549 \cdot 40{,}08 = \mathbf{22{,}1\ mg\ Ca^{++}\ pro\ Liter\ Blut.}$$

Bemerkung: Die Calcium-Ionen-Konzentration im Blut ist experimentell schwierig zu bestimmen, da von dem Gesamt-Calciumspiegel im Blutserum und Blutplasma von etwa 100 mg/lit Blut rd. 30 mg kolloidal an die Proteine gebunden und rd. 70 mg ultrafiltrabel sind. Davon ist wieder ein großer Teil nichtionisiert im Plasma. Die experimentellen Befunde schwanken um 22 mg Ca^{++}/lit.

Aufgabe 139

Es soll ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten das p_H und der Hydrolysengrad $\gamma = \frac{\text{undissoziierte Säure- bzw. Basenmolekeln}}{\text{eingewogene Salzmolekeln}}$ von a) $c = 0{,}1$ mol/lit, b) $c = 0{,}2$ mol/lit Kaliumcyanid KCN bei 18° C bestimmt werden. Bei 18° C ist das Ionenprodukt von H_2O, $k_{H_2O} = 0{,}61 \cdot 10^{-14}$ (mol/lit)², die Dissoziationskonstante von HCN

$$K_{c(Lsg)\,HCN} = \frac{[H^+]\,[CN^-]}{[HCN]} = 4{,}79 \cdot 10^{-10}\ \text{mol/lit}.$$

Lösung 139. Die allgemeine Lösung des Hydrolysenproblems wird in den Lehrbüchern besprochen. In unserem Fall handelt es sich um die Gleichung:

$$CN^- + H_2O = HCN + OH^-, \qquad (a)$$

die eine Kombination der Dissoziation des Wassers und der Blausäure HCN darstellt. Man hat allgemein 5 Unbekannte ($[K^+]$, $[CN^-]$, $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HCN]$) und 5 Gleichungen:

1) $[K^+] = c,$ (b)

2) $[H^+][OH^-] = k_{H_2O},$ (c)

3) $\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = K_{c\,(Lsg)\,HCN},$ (d)

4) $[CN^-] + [HCN] = c$ (Erhaltung der Masse von CN^-), (e)

5) $[K^+] + [H^+] = [CN^-] + [OH^-]$ (Erhaltung der Ladung, elektrische Neutralität). (f)

Bei mäßiger Hydrolyse vereinfacht sich das Problem dadurch, daß [vgl. (a)]

$$[HCN] \approx [OH^-] \quad ([H^+] \ll [OH^-]) \quad \text{und} \qquad (f_1)$$

$$[CN^-] \approx c \text{ ist.} \qquad (e_1)$$

Dann hat man mit (d), (e_1), (f_1) und (c):

$$[H^+] = \frac{K_{c(Lsg)\,HCN}[HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_{c(Lsg)\,HCN}[OH^-]}{c} = \frac{K_{c(Lsg)\,HCN}}{c}\,\frac{k_{H_2O}}{[H^+]} \qquad (g)$$

oder

$$[H^+]^2 = \frac{K_{c(Lsg)\,HCN}\,k_{H_2O}}{c}, \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{c\,(Lsg)\,HCN}\,k_{H_2O}}{c}}. \qquad (h)$$

Ebenso erhält man für den Hydrolysengrad $\gamma = \frac{[HCN]}{c}$:

mit (e_1) und (d)

$$\gamma = \frac{[HCN]}{c} = \frac{[HCN]}{[CN^-]} = \frac{[H^+]}{K_{c(Lsg)\,HCN}} \quad \text{und mit (h)} \quad \gamma = \sqrt{\frac{k_{H_2O}}{K_{c\,(Lsg)\,HCN}\,c}}. \qquad (i)$$

Setzt man die gegebenen Zahlenwerte in (h) und (i) ein, so ergibt sich für den

Fall a)

$$\left.\begin{aligned} p_H &= -\log[H^+] = \frac{1}{2}(\log c - \log k_{H_2O} - \log K_{c(Lsg)\,HCN}) \\ &= \frac{0{,}0 - 1 + 14{,}215 + 9{,}32}{2} = \mathbf{11{,}27}, \end{aligned}\right\} \qquad (k)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{0{,}61 \cdot 10^{-14}}{4{,}79 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}1}} = \mathbf{1{,}13 \cdot 10^{-2}}. \qquad (l)$$

Fall b)

$$p_H = \mathbf{11{,}42}, \qquad (m)$$

$$\gamma = \mathbf{0{,}798 \cdot 10^{-2}}. \qquad (n)$$

Bemerkung: a) Für die Hydrolyse von Salzen schwacher Basen mit der Dissoziationskonstante K_{bas} ($BOH = B^+ + OH^-$) gelten entsprechende Formeln. An Stelle von $[H^+]$ steht $[OH^-]$, das mit $[H^+] \cdot [OH^-] = k_{H_2O}$ in $[H^+]$ umgerechnet werden kann. Somit wird für Basen aus (h):

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{bas}\,k_{H_2O}}{c}} \qquad (o)$$

oder

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{H_2O} \cdot c}{K_{bas}}}. \tag{p}$$

Für den Hydrolysengrad γ von Salzen schwacher Basen gilt analog zu der für Salze schwacher Säuren gültigen Formel (i):

$$\gamma = \sqrt{\frac{k_{H_2O}}{K_{bas} \cdot c}}. \tag{q}$$

b) Die vereinfachten Gleichungen (h), (i), (p), (q) gelten bei mäßiger Hydrolyse, d.h. bei Hydrolysengraden von rd. 10^{-2} bis 10^{-4}. Bei noch schwächerer Hydrolyse und sehr kleinem c ist die Vereinfachung (f_1) [HAc] $\approx$ [OH⁻] bzw. [BOH] $\approx$ [H⁺] durch die exakte Beziehung, erhalten durch Einsetzen von (b) und (e) in (f),

$$[OH^-] = [HAc] + [H^+] \quad \text{bzw.} \quad [H^+] = [BOH] + [OH^-] \tag{r}$$

zu ersetzen, d.h. die von $H_2O = H^+ + OH^-$ herrührenden OH^--Ionen, bzw. H^+-Ionen, können nicht mehr vernachlässigt werden; dafür gilt die Näherung (e_1)

$$[Ac^-] \approx c \quad \text{bzw.} \quad [B^+] \approx c$$

um so besser. Setzt man in (d) die Ausdrücke (r), (e_1) und (c) ein, so erhält man für Salze schwacher Säuren an Stelle von (h) und (i):

$$[H^+] = \frac{K_{ac}}{c}([OH^-] - [H^+]) = \frac{K_{ac}}{c}\left(\frac{k_{H_2O}}{[H]} - [H^+]\right) \quad \text{oder} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{ac} k_{H_2O}}{c + K_{ac}}} \tag{s}$$

und

$$\gamma = \frac{[HAc]}{c} = \frac{[H^+]}{K_{ac}} = \sqrt{\frac{k_{H_2O}}{K_{ac}(c + K_{ac})}}; \tag{t}$$

ebenso für Salze schwacher Basen:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{bas} k_{H_2O}}{c + K_{bas}}}, \quad [H^+] = \sqrt{\frac{k_{H_2O}(c + K_{bas})}{K_{bas}}} \tag{u}$$

und

$$\gamma = \sqrt{\frac{k_{H_2O}}{K_{bas}(c + K_{bas})}}. \tag{v}$$

Andererseits ist bei stärkerer Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren zwar die Vereinfachung (f_1): [HAc] $\approx$ [OH⁻] gültig, dagegen die Vereinfachung (e_1): [Ac⁻] $\approx c$ durch die exakte Beziehung (e) [Ac⁻] $= c -$ [HAc] zu ersetzen. Man hat dann:

$$[H^+] = \frac{K_{ac}[HAc]}{c - [HAc]} = \frac{K_{ac}[OH^-]}{c - [OH^-]}$$

und mit (c): $[H^+][OH^-] = k_{H_2O}$:

$$[H^+]^2 c - [H^+] k_{H_2O} - K_{ac} k_{H_2O} = 0,$$

$$[H^+] = \frac{k_{H_2O}}{2c} + \sqrt{\left(\frac{k_{H_2O}}{2c}\right)^2 + \frac{k_{H_2O} K_{ac}}{c}}. \tag{w}$$

Mit (f_1) wird

$$\gamma = \frac{[HAc]}{c} = \frac{[OH^-]}{c};$$

außerdem gilt

$$\left(\frac{[OH^-]}{c}\right)^2 + \frac{[OH^-]}{c} \cdot \frac{k_{H_2O}}{K_{ac}\, c} - \frac{k_{H_2O}}{K_{ac}\, c} = 0,$$

eine Gleichung, die man durch Einsetzen von (c) in die obige quadratische Gleichung für $[H^+]$ und nach Umformung erhält. Somit wird für γ:

$$\gamma = \frac{-\frac{k_{H_2O}}{K_{ac}\, c} + \sqrt{\left(\frac{k_{H_2O}}{K_{ac}\, c}\right)^2 + \frac{4\, k_{H_2O}}{K_{ac}\, c}}}{2}. \tag{x}$$

Entsprechend für Salze schwacher Basen:

$$[H^+] = \frac{-k_{H_2O}}{2\, K_{bas}} + \sqrt{\left(\frac{k_{H_2O}}{2\, K_{bas}}\right)^2 + \frac{k_{H_2O}\, c}{K_{bas}}}; \tag{y}$$

$$\gamma = \frac{\frac{-k_{H_2O}}{K_{bas}\, c} + \sqrt{\left(\frac{k_{H_2O}}{K_{bas}\, c}\right)^2 + \frac{4\, k_{H_2O}}{K_{bas}\, c}}}{2}. \tag{z}$$

c) Bei Berücksichtigung der Aktivität muß man für mittlere Hydrolysengrade

für Salze schwacher Säuren γ in (i) und (t) noch mit $\frac{f_{Ac^-}}{f_{OH^-}}$

für Salze schwacher Basen γ in (q) und (v) noch mit $\frac{f_{B^+}}{f_{H^+}}$

multiplizieren; da diese Aktivitätskoeffizienten annähernd gleich sind, ist die Korrektur nicht wesentlich. Betreffs Hydrolyse von Salzen schwacher Basen und schwacher Säuren siehe Aufgabe 142.

d) Vgl. auch Aufgabe 140.1 (Elektrometrische Titration).

°Aufgabe 140

10 cm³ 0,1 n Säure werden mit 0,1 n Lauge versetzt (titriert). Es soll ohne Berücksichtigung der Aktivitäten angenähert die Abhängigkeit des p_H von der zugegebenen Lauge (bis 20 cm³) berechnet und aufgezeichnet werden, und zwar bei der Titration von

a) HCl mit NaOH (starke Säure, starke Base),

b) HCN mit NaOH (schwache Säure, starke Base),

c) HCl mit NH_4OH (starke Säure, schwache Base),

d) NH_4OH mit HCl (schwache Base, starke Säure).

Aus dem Bild lese man das zweckmäßige Umschlagsgebiet (p_H) des jeweiligen Titrationsindikators ab.

Für die Berechnung verwende man je nach dem Bereich und den Bedingungen das Ionenprodukt des Wassers Gl. (229) und Aufgabe 130, die Dissoziationsgleichung für schwache Elektrolyte Gl. (217), die Pufferungsgleichung [Aufgabe 133, (c)] für [Sz] = 0 und (e) für [Ac] = 0 bzw. [Sz] = 0 und die Hydrolysengleichung [Aufgabe 139, (h) und (p)].

HCl ist praktisch völlig dissoziiert;

$K_{c\,(Lsg)\,HCN} \approx 5 \cdot 10^{-10}$ mol/lit (Dissoziationskonstante von HCN),

$k_{H_2O} \approx 1 \cdot 10^{-14}$ (mol/lit)^2 (Ionenprodukt des Wassers) = $[H^+]\,[OH^-]$,

$K_{c\,(Lsg)\,NH_4OH} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ mol/lit.

Lösung 140. Am einfachsten ist die Berechnung für das System a) HCl—NaOH. Der Äquivalenzpunkt (10 cm³ NaOH) liegt bei $p_H = 7$ (Neutralpunkt). $p_H = -\log\,[H^+]$

für 0,1 n HCl = 1,

für 0,1 n NaOH = 14 − 1 = 13.

Die Zwischenwerte ergeben sich aus den Logarithmen der jeweiligen Wasserstoffkonzentrationen der teilweise neutralisierten HCl bzw. NaOH. Man hat für 2 cm³ zugegebene NaOH zu 10 cm³ 0,1 n HCl: $[H^+] = \frac{10-2}{10+2} \cdot 0{,}1$ mol/lit, $p_H = 1{,}176$.

Für 4 cm³ NaOH ebenso $[H^+] = \frac{10-4}{10+4} \cdot 0{,}1$ mol/lit, $p_H = 1{,}37$,

für 6 cm³ NaOH $p_H = 1{,}60$,

für 8 cm³ NaOH $p_H = 1{,}95$,

für 9 cm³ NaOH $p_H = 2{,}28$,

für 9,9 cm³ NaOH $p_H = 3{,}30$,

für 9,99 cm³ NaOH $p_H = 4{,}30$.

Den basischen Zweig der Kurve erhält man entsprechend mit dem Ionenprodukt für Wasser. Der basische Zweig liegt fast zentralsymmetrisch zum sauren Zweig mit dem Äquivalenzpunkt als Zentrum. Denn

$$[H^+] = \frac{k_{H_2O}}{[OH^-]}, \quad p_H = -\log\,[H^+] = 14 + \log\,[OH^-];$$

also z. B. für 16 cm³ NaOH: $[OH^-] = \frac{16-10}{16+10} \cdot 0{,}1$ mol/lit, $p_H = 12{,}36$.

Somit für:

20 cm³ NaOH $p_H = 12{,}52$,

12 cm³ NaOH $p_H = 11{,}96$,

11 cm³ NaOH $p_H = 11{,}68$,

10,1 cm³ NaOH $p_H = 10{,}70$,

10,01 cm³ NaOH $p_H = 9{,}70$. Vgl. Bild 20, Kurve 1.

b) Im System HCN—NaOH berechnet man das saure Ende mit der Dissoziationsgleichung von HCN, den sauren Zweig mit der Pufferungsgleichung (c) von Aufgabe 133 mit [Sz] = 0 und den Äquivalenzpunkt mit der Hydrolysengleichung (h) von Aufgabe 139. Den basischen Zweig müßte man mit einer Verallgemeinerung nach dem Ansatz (b) bis (f) von Aufgabe 139 berechnen; in erster Näherung genügt aber wie bei a) die Verwendung des Ionenprodukts des Wassers, da die Kurve näherungsweise in den basischen Zweig der Kurve HCl—NaOH einmündet.

Man hat für 0 cm³ NaOH nach Gl. (217):

$$K_{c(\mathrm{Lsg})\mathrm{HCN}} = 5 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{mol/lit} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \approx c\alpha^2,$$

$$[\mathrm{H}^+] = \alpha c = \sqrt{K_{c(\mathrm{Lsg})\mathrm{HCN}}\, c} = \sqrt{0{,}5 \cdot 10^{-10}}\,\mathrm{mol/lit},$$

$$p_\mathrm{H} = -\log [\mathrm{H}^+] = -\frac{1}{2}(\log 0{,}5 - 10) = 5{,}15. \tag{a}$$

Für den sauren Zweig erhält man mit der Pufferungsgleichung (c) von Aufgabe 133:

$$p_\mathrm{H} = -\log K_{c(\mathrm{Lsg})\mathrm{HCN}} + \log \frac{[\mathrm{Lauge}]}{[\mathrm{Säure}] - [\mathrm{Lauge}]}; \tag{b}$$

für 1 cm³ NaOH:

$$p_\mathrm{H} = 9{,}3 + \log \frac{1}{9} = 8{,}35,$$

entsprechend für:

0,01 cm³ NaOH	$p_\mathrm{H} =$ 6,30,
0,1 cm³ NaOH	$p_\mathrm{H} =$ 7,30,
0,5 cm³ NaOH	$p_\mathrm{H} =$ 8,02,
3 cm³ NaOH	$p_\mathrm{H} =$ 8,93,
5 cm³ NaOH	$p_\mathrm{H} =$ 9,3 $= -\log K_{c(\mathrm{Lsg})\mathrm{HCN}}$ (Wendepunkt),
7 cm³ NaOH	$p_\mathrm{H} =$ 9,67,
9 cm³ NaOH	$p_\mathrm{H} =$ 10,25,
9,5 cm³ NaOH	$p_\mathrm{H} =$ 10,58.

Für den Äquivalenzpunkt (10 cm³ 0,1 n HCN + 10 cm³ 0,1 n NaOH = 20 cm³ 0,05 n NaCN-Lösung) ergibt die Hydrolysengleichung (h) von Aufgabe 139 mit $c = 0{,}05$ (!) mol/lit:

$$[\mathrm{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{c(\mathrm{Lsg})\mathrm{HCN}}\, k_{\mathrm{H_2O}}}{c}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-14}}{0{,}05}} = 10^{-11}\,\mathrm{mol/lit}, \quad p_\mathrm{H} = 11{,}0. \tag{c}$$

Vgl. Bild 20, Kurve 2.

c) Für die Titration von HCl mit einer schwachen Base NH_4OH gilt im sauren Gebiet in erster Näherung die HCl—NaOH-Kurve; für eine genaue Rechnung müßte man einen Ausatz analog (b) bis (f) in Aufgabe 139 machen. Für den Äquivalenzpunkt nimmt man die Hydrolysengleichung (p) von Aufgabe 139:

$$[\mathrm{H}^+] = \sqrt{\frac{k_{\mathrm{H_2O}} \cdot c}{K_\mathrm{bas}}}. \tag{d}$$

Somit erhält man für das p_H am Äquivalenzpunkt:

$$[\mathrm{H}^+] = \sqrt{\frac{0{,}05 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}}} = 5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{mol/lit}, \quad p_\mathrm{H} = 5{,}30. \tag{e}$$

Im basischen Zweig verwendet man die Pufferungsgleichung (e) der Aufgabe 133 mit [Ac] = 0. Man hat dann:

$$p_\mathrm{H} = -\log k_{\mathrm{H_2O}} + \log K_{c(\mathrm{Lsg})\mathrm{NH_4OH}} + \log \frac{[\mathrm{L}]}{[\mathrm{Sz}]}. \tag{f}$$

Im vorliegenden Fall ist die Salzmenge [Sz] konstant (10 cm³ NH_4Cl), während die Laugenmenge [L] (cm³ 0,1 n NH_4OH) vom Äquivalenzpunkt ([L] = 0) nach rechts zunimmt (beim Abszissenpunkt 20 cm³: [L] = 10 cm³); vgl. Bild 20. Würde man noch mehr NH_4OH zugeben, so würde man in der Grenze zum p_H der reinen 0,1 n NH_4OH-

Lösung gelangen, das man nach der Dissoziationsgleichung für NH_4OH ausrechnen kann. Die numerische Rechnung ergibt:

für 10,01 cm³ NH_4OH ([L] = 0,01 cm³) $p_H = 14 + 0{,}3 - 5 + \log\frac{0{,}01}{10} = 6{,}3$,
für 10,1 cm³ NH_4OH ([L] = 0,1 cm³) $p_H = 7{,}3$,
für 10,5 cm³ NH_4OH $p_H = 8{,}0$,
für 11 cm³ NH_4OH $p_H = 8{,}3$,
für 12 cm³ NH_4OH $p_H = 8{,}6$,
für 15 cm³ NH_4OH $p_H = 9{,}0$,
für 20 cm³ NH_4OH $p_H = 9{,}3$. Vgl. Bild 20, Kurve 3.

d) Schließlich wird die Titrationskurve des Systems $NH_4OH-HCl$ (schwache Base – starke Säure) analog dem System HCN–NaOH (schwache Säure – starke Base) mit sinngemäßer Abänderung der entsprechenden Formeln berechnet. Man hat für 0 cm³ HCl, also für reine NH_4OH-Lösung:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{c(Lsg)NH_4OH}\, c}, \quad [H^+] = \frac{k_{H_2O}}{\sqrt{K_{c(Lsg)NH_4OH}\, c}} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{2\cdot 10^{-5}\cdot 0{,}1}}, \qquad (g)$$

$$p_H = 14 + \frac{1}{2}(0{,}3 - 5 - 1) = 11{,}15 .$$

Als Pufferungsgleichung für den basischen Zweig gilt Gleichung (e) der Aufgabe 133 mit [Sz] = 0:

$$p_H = -\log k_{H_2O} + \log K_{c(Lsg)NH_4OH} + \log\frac{[L]-[Ac]}{[Ac]} . \qquad (h)$$

Demnach

für 0,5 cm³ HCl $p_H = 14 + 0{,}3 - 5 + \log\frac{9{,}5}{0{,}5} = 10{,}58$,
für 1 cm³ HCl $p_H = 10{,}25$,
für 2 cm³ HCl $p_H = 9{,}9$,
für 3 cm³ HCl $p_H = 9{,}67$,
für 5 cm³ HCl $p_H = 9{,}3 = -\log k_{H_2O} + \log K_{c(Lsg)NH_4OH}$ (Wendepunkt),
für 7 cm³ HCl $p_H = 8{,}93$,
für 8 cm³ HCl $p_H = 8{,}70$,
für 9 cm³ HCl $p_H = 8{,}35$,
für 9,5 cm³ HCl $p_H = 8{,}02$,
für 9,9 cm³ HCl $p_H = 7{,}30$,
für 9,99 cm³ HCl $p_H = 6{,}30$.

Der Äquivalenzpunkt liegt wie beim System HCl–NH_4OH bei 5,3; vgl. (e).

Für das saure Gebiet kann man in erster Näherung die Restkonzentration an H^+-Ionen verwenden, also

für 10,01 cm³ HCl $p_H = -\log\frac{0{,}01}{10 + 10{,}01}\cdot 0{,}1 = 4{,}3$,
für 10,1 cm³ HCl $p_H = 3{,}3$,
für 11 cm³ HCl $p_H = 2{,}32$,
für 12 cm³ HCl $p_H = 2{,}04$,
für 16 cm³ HCl $p_H = 1{,}64$,
für 20 cm³ HCl $p_H = 1{,}48$. Vgl. Bild 20, Kurve 4.

Daß der Wendepunkt des Systems HCN + NaOH und des Systems NH_4OH + HCl bei 5 cm³ beide Male bei $p_H = 9{,}3$ liegt, ist natürlich ein Zufall und, wie man durch Vergleich der beiden Puffergleichungen (b) und (h) erkennt, dadurch bedingt, daß zufälligerweise

$$K_{c(\mathrm{Lsg})\,\mathrm{HCN}}\, K_{c(\mathrm{Lsg})\,\mathrm{NH_4OH}} = 5 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{mol/lit} \cdot 2 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mol/lit} = 10^{-14}\,(\mathrm{mol/lit})^2 = k_{\mathrm{H_2O}}\,,$$

also

$$-\log K_{c(\mathrm{Lsg})\,\mathrm{HCN}} = -\log k_{\mathrm{H_2O}} + \log K_{c(\mathrm{Lsg})\,\mathrm{NH_4OH}}$$

ist.

Eine Betrachtung von Bild 20, auf der die numerischen Werte aufgetragen sind, ergibt als Indikatoren-Umschlagsgebiete für die Titration im Fall von

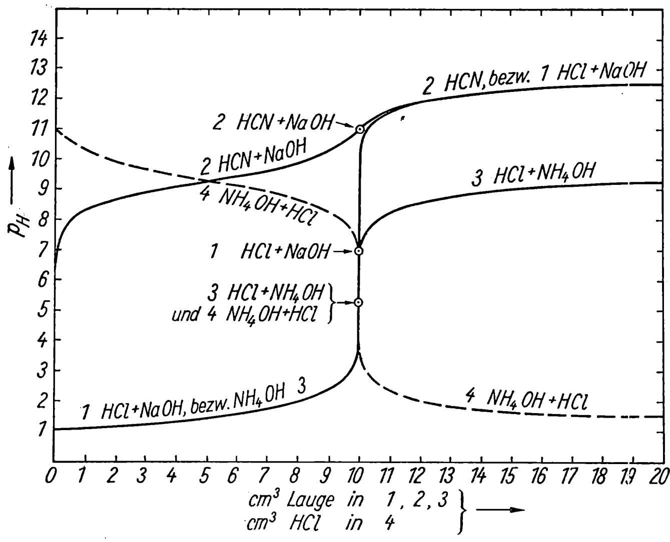


Bild 20. Titrationskurven (p_H-Kurven) einiger Säuren und Basen

a) HCl + NaOH $p_H = 5$ bis 9 (Lackmus),

b) HCN + NaOH $p_H = 11$ (Alizaringelb R)[1]),

c) und d) NH_4OH + HCl $p_H = 4$ bis 7 (Methylrot).

Bemerkung: Die in dieser Aufgabe angeschnittenen Fragen sind für die acidometrischen Titrationen der analytischen Chemie, für die p_H-Bestimmung insbesondere in der Biologie und für die Theorie der Indikatoren von großer Wichtigkeit; sie werden in den Lehrbüchern meist ausführlich behandelt. Es sei in diesem Zusammenhang noch darauf hingewiesen, daß die Beispiele die Regel von *Ostwald* aufzeigen, wonach schwache Säuren mit starken Basen unter Verwendung eines im alkalischen Bereich umschlagenden Indikators zu titrieren sind, während schwache Basen mit starken Säuren mit einem im sauren Gebiet umschlagenden Indikator titriert werden müssen (vgl. auch Aufgabe 147). Daß man schwache Basen mit schwachen Säuren nicht titrieren kann, sieht man am besten, wenn man in Bild 20 zur Beurteilung eines Systems HCN + NH_4OH den linken Ast von Kurve 2: HCN + NaOH mit dem rechten Ast von Kurve 3: HCl + NH_4OH in roher Näherung verbindet. Man erkennt, daß dann überhaupt keine Steil- oder Sprungstelle im p_H am Äquivalenzpunkt auftritt, wie sie für dessen Ermittelung bei der Titration wesentlich ist.

Wie schon in der Bemerkung zu Aufgabe 133 gesagt wurde, haben schwache Säuren und Basen an der Stelle Säure : Salz = 1 : 1 einen flachen Wendepunkt in der p_H-Kurve; er liegt bei Säuren in der Nähe von $p_H = -\log K_{c\,(\mathrm{Ac})}$, bei Basen entsprechend in der Nähe $p_{OH} = -\log K_{c\,(\mathrm{Bas})}$ oder $p_H = -\log k_{\mathrm{H_2O}} + \log K_{c\,(\mathrm{Bas})}$; siehe Aufgabe 133, Gl. (f) und (g). Vgl. auch Bemerkung zu Aufgabe 199, S. 277.

[1]) Phenolphthalein, dessen Umschlagsgebiet bei $p_H = 8$ bis 10 liegt, ist schon nicht mehr brauchbar, würde aber, wie eine entsprechende Zeichnung zeigt, für die Titration einer mittelstarken Säure (etwa Essigsäure) mit NaOH geeignet sein.

Ist umgekehrt das p_H die unabhängige Variable und das Verhältnis Säure : Salz bzw. Base: Salz die abhängige Variable, so resultiert bei dem Wendepunkt-p_H in der Umgebung 1 : 1 eine empfindliche Veränderung des Verhältnisses Säure : Salz bzw. Base : Salz. Dies ist der Grund, warum man als Indikatoren schwache Farbsäuren oder Farbbasen verwendet, deren Salze (Ionen) eine andere Farbe als die undissoziierten Säuren bzw. Basen haben; die Stelle der empfindlichen Änderung der Mischfarbe, also das Umschlagsgebiet, liegt beim Verhältnis 1 : 1 = Salz : Säure bzw. Salz : Base. Das zugehörige Umschlags-p_H ist nach obigen Ausführungen bei Farbsäuren $p_{H\,(\text{Umschlag})} = -\log K_{c\,(\text{Farbsäure})}$, bei Farbbasen $p_{H\,(\text{Umschlag})} = -\log k_{H_2O} + \log K_{c\,(\text{Farbbase})}$. Hierbei sind die durch die Aktivität der Lösung bedingten Variationen vernachlässigt.

°Aufgabe 140.1

Melamin [2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin, $C_3N_3(NH_2)_3$; $M = 126{,}1$] ist das Ausgangsprodukt für die Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Kunstharzen. Die Anforderungen an den Reinheitsgrad sind sehr hoch. Es besteht die Aufgabe, zur laufenden Bestimmung des Melamingehaltes von Rohprodukten und des Reinheitsgrades von Fertigprodukten ein elektrometrisches Titrationsverfahren auszuarbeiten auf Grund der Tatsache, daß Melamin eine schwache Base nach der Art von NH_3 ist, also nach der Gleichung Mel + H_2O = (Mel)HOH $\rightleftharpoons$ (Mel)H^+ + OH^- reagiert. Man kann daher entsprechend den Ausführungen in Aufgabe 140,d) (Titration von NH_4OH mit HCl) Melamin mit HCl titrieren und den Äquivalenzpunkt an der Sprung- oder Steilstelle in der p_H-Kurve analog Bild 20, Kurve 4 erkennen.

Zur Messung steht ein p_H-Potentiometer (mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,01 p_H-Einheiten) mit Glaselektrode und mit Kalomelbezugselektrode und eine Mikrobürette von 5 cm³ Fassungsvermögen mit 0,02 cm³-Gradeinteilung zur Verfügung. Zum Titrieren wird 1 n-HCl verwendet.

Die Theorie und Praxis der p_H-Messung mit einer Glas- und einer Kalomelbezugselektrode wird in Aufgabe 165 auseinandergesetzt. Die Behandlung des vorliegenden Problem schließt sich aber sinngemäß an Aufgabe 139 und 140 an; die Kenntnis der Methode der elektrometrischen p_H-Messung ist in diesem Zusammenhang nicht erforderlich.

Erläuterung. Zur Lösung dieser Aufgabe muß man das p_H als Funktion der zu einer vorgelegten Melaminlösung zugegebenen Säuremenge (cm³ HCl) analog den Ansätzen (a) bis (f) der Aufgabe 139 exakt (aber ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten) berechnen, so wie dies in Aufgabe 140 überschlagsmäßig skizziert wurde, und für die erhaltene Beziehung eine Kurvendiskussion ausführen. Da die Kurve voraussichtlich der Kurve 4 in Bild 20 ähnelt, wird es sich insbesondere um die Untersuchung der Wendepunkte der Kurve handeln, d.h. man muß den ersten und den zweiten Differentialquotient der p_H-Kurve berechnen und diskutieren. Der Mittelwert der späteren elektrometrischen Titrationen ergab bei 24 °C am Äquivalenzpunkt ein $p_H = 3{,}50$, wenn als Vorlage 200 cm³ einer wässerigen Lösung von 2,00 g/lit Melamin mit 1 n-HCl titriert wird. Hiermit läßt sich die Dissoziationskonstante K_{Mel} der Melaminbase berechnen.

Die Kurvendiskussion wird dadurch wesentlich erleichtert, daß die in die p_H-Abhängigkeit eingehenden Zahlenkoeffizienten zum Teil ganz verschiedene Größenordnung besitzen, so daß sowohl bei der Funktion wie bei den Differentialquotienten gewisse Summanden ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit vernachlässigt werden können. Das Ionenprodukt des Wassers bei 24 °C ist $k_{H_2O} = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$ (mol/lit)²; vgl. S. 182.

Lösung 140.1. Analog den Ansätzen (a) bis (f) der Aufgabe 139 ergibt sich:

$$(\text{Mel})H^+ + H_2O = (\text{Mel})HOH + H^+ . \qquad \text{(a)}$$

Setzt man

$[Mel_{br}]$ = Brutto- oder Totalkonzentration von Melamin [mol/lit],

$[Ac_{br}]$ = Brutto- oder Totalkonzentration von Säure (HCl) [mol/lit],

so hat man

1. $$[Ac^-] = [Ac_{br}] \quad \text{(völlige Dissoziation)}, \tag{b}$$

2. $$[H^+][OH^-] = k_{H_2O}, \tag{c}$$

3. $$\frac{[(Mel)H^+]\,[OH^-]}{[(Mel)HOH]} = K_{Mel}, \tag{d}$$

4. $$[(Mel)H^+] + [(Mel)HOH] = [Mel_{br}] \quad \text{(Erhaltung der Masse von (Mel)}, \tag{e}$$

5. $$[Ac^-] + [OH^-] = [(Mel)H^+] + [H^+] \quad \text{(elektrische Neutralitätsbedingung)}. \tag{f}$$

Eliminiert man aus (b) bis (f) $[Ac^-]$, $[OH^-]$, $[(Mel)H^+]$ und $[(Mel)HOH]$, so erhält man nach einfachen Umformungen:

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 \left\{[Mel_{br}] - [Ac_{br}] + \frac{k_{H_2O}}{K_{Mel}}\right\} - [H^+]\left\{k_{H_2O} + \frac{k_{H_2O}}{K_{Mel}}[Ac_{br}]\right\} - \frac{k^2_{H_2O}}{K_{Mel}} = 0 \tag{g}$$

oder nach $[Ac_{br}]$ aufgelöst:

$$[Ac_{br}] = \frac{[H^+]^3 + [H^+]^2\left\{[Mel_{br}] + \frac{k_{H_2O}}{K_{Mel}}\right\} - [H^+]\,k_{H_2O} - \frac{k^2_{H_2O}}{K_{Mel}}}{[H^+]^2 + [H^+]\frac{k_{H_2O}}{K_{Mel}}}. \tag{h}$$

Im Äquivalenzpunkt ist $[Mel_{br}]_{äq} = [Ac_{br}]_{äq}$, also mit Gl. (g) nach einfacher Umformung:

$$K_{Mel} = \frac{k^2_{H_2O} + [H^+]_{äq}[Ac_{br}]_{äq}\,k_{H_2O} - [H^+]^2_{äq}\,k_{H_2O}}{[H^+]^3_{äq} - [H^+]_{äq}\,k_{H_2O}}. \tag{i}$$

Damit eine Mikrobürette von 5 cm^3 Fassungsvermögen für die Titration ausreicht, nimmt man als Vorlage zweckmäßigerweise 200 cm^3 einer wässerigen Lösung von 2,00 g/lit Melamin mit $M = 126{,}1$; das sind $\frac{2{,}00 \cdot 200}{126{,}1 \cdot 1000} = 3{,}172 \cdot 10^{-3}$ mol Melamin, d.h. man benötigt zur Titration mit 1 n-HCl bis zum Äquivalenzpunkt 3,17 cm^3 HCl-Lösung. Unter diesen Bedingungen ist also die Konzentration von Melamin(total) $[Mel_{br}]_{äq}$ und von zugegebener Säure(total) $[Ac_{br}]_{äq}$ am Äquivalenzpunkt:

$$[Mel_{br}]_{äq} = [Ac_{br}]_{äq} = \frac{3{,}172 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{200 + 3{,}17} = 1{,}561 \cdot 10^{-2}\,\text{mol/lit}. \tag{j}$$

Mit dem eingangs angegebenen $p_H = 3{,}50$ am Äquivalenzpunkt läßt sich nunmehr nach Gl. (i) die Dissoziationskonstante der Melaminbase K_{Mel} berechnen; mit

$$p_H = 3{,}50 = -\log[H^+]; \quad [H^+]_{äq} = 3{,}162 \cdot 10^{-4}\,\text{mol/lit}; \quad k_{H_2O} = 1{,}00 \cdot 10^{-14}\,(\text{mol/lit})^2$$

ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} K_{Mel} &= \frac{(1{,}00 \cdot 10^{-14})^2 + 3{,}162 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}561 \cdot 10^{-2} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-14} - 1{,}00 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-14}}{3{,}162 \cdot 10^{-11} - 3{,}162 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-14}} \\ &= \mathbf{1{,}5_3 \cdot 10^{-9}\,mol/lit.}^{1)} \end{aligned}\right\} \tag{k}$$

[1] Da der p_H-Wert am Äquivalenzpunkt $p_H = 3{,}50 \pm 0{,}01$ ist, kann man die Dissoziationskonstante der Melaminbase nur als $K_{Mel} = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ mol/lit angeben; die weiteren Rechnungen wurden aber mit $K_{Mel} = 1{,}53 \cdot 10^{-9}$ mol/lit durchgeführt.

Hiermit läßt sich das p_H der reinen Melaminbase in der verwendeten Standard-Konzentration (CO_2-freie Lösung) $[Mel_{br}]_0 = 2{,}00/126{,}1 = 1{,}586 \cdot 10^{-2}$ mol/lit, wie folgt, berechnen:
Nach Gl. (219) ist der Dissoziationsgrad α der Melaminbase

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{Mel}}{[Mel_{br}]_0}}; \quad [OH^-] = \alpha [Mel_{br}] \quad \text{und} \quad [H^+] = \frac{k_{H_2O}}{[OH^-]},$$

also

$$[H^+] = \frac{k_{H_2O}}{\sqrt{K_{Mel}[Mel_{br}]_0}} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1{,}53 \cdot 10^{-9} \cdot 1{,}586 \cdot 10^{-2}}} = 2{,}03 \cdot 10^{-9}\,\text{mol/lit}; \quad \boldsymbol{p_H = 8{,}69}. \tag{l}$$

Kurvendiskussion. Es handelt sich um die Diskussion der Kurve: $\log [H^+] = -p_H$ als Funktion von $[Ac_{br}]$. Zur Vereinfachung der Schreibweise setzen wir:

$$[Ac_{br}] = x; \quad [H^+] = y; \quad k_{H_2O}/K_{Mel} = r = 1{,}00 \cdot 10^{-14}/1{,}53 \cdot 10^{-9} = 0{,}6536 \cdot 10^{-5}\,\text{mol/lit},$$

$$[Mel_{br}]_0 = a_0 = 1{,}586 \cdot 10^{-2}\,\text{mol/lit}; \quad [Mel_{br}]_{äq} = 1{,}561 \cdot 10^{-2}\,\text{mol/lit}.$$

Gl. (h) lautet dann:

$$x = \frac{y^3 + y^2(a + r) - k(y + r)}{y(y + r)} = y + \frac{a y}{y + r} - \frac{k}{y} = y - \frac{a r}{y + r} - \frac{k}{y} + a. \tag{m}$$

Für die Kurvendiskussion interessiert

$$\frac{d \log y}{d x} = 0{,}4343 \frac{d \ln y}{d x} \text{ und } \frac{d^2 \log y}{d x^2} = 0{,}4343 \frac{d^2 \ln y}{d x^2}.$$

Allgemein gilt:

$$\frac{d \ln y}{d x} = \frac{1}{y} \frac{d y}{d x} = \left(y \frac{d x}{d y}\right)^{-1} \qquad \left(\text{mit} \quad \frac{d y}{d x} = 1 \Big/ \frac{d x}{d y}\right),$$

$$\frac{d^2 \ln y}{d x^2} = -\left(y \frac{d x}{d y}\right)^{-2} \left(\frac{d y}{d x}\frac{d x}{d y} + y \frac{d^2 x}{d y^2}\frac{d y}{d x}\right) = -\frac{\frac{d x}{d y} + y \frac{d^2 x}{d y^2}}{y^2 \left(\frac{d x}{d y}\right)^3}.$$

In unserem Falle wird mit Gl. (m):

$$\frac{d x}{d y} = 1 + \frac{a r}{(y + r)^2} + \frac{k}{y^2}; \quad \frac{d^2 x}{d y^2} = -\frac{2 a r}{(y + r)^3} - \frac{2 k}{y^3},$$

also:

$$\frac{d \ln y}{d x} = \left[y\left(1 + \frac{a r}{(y + r)^2} + \frac{k}{y^2}\right)\right]^{-1}, \tag{n}$$

$$\frac{d^2 \ln y}{d x^2} = \frac{-1 + \frac{(y - r) a r}{(y + r)^3} + \frac{k}{y^2}}{\left(1 + \frac{a r}{(y + r)^2} + \frac{k}{y^2}\right)^3 y^2}. \tag{o}$$

Für einen Wendepunkt der Kurve ist $\frac{d^2 \ln y}{d x^2} = 0$, also der Zähler von Gl. (o)

$$Z = -1 + \frac{(y - r) a r}{(y + r)^3} + \frac{k}{y^2} = 0. \tag{p}$$

Für p_H zwischen 8 und 6, $y = [H^+]$ zwischen 10^{-8} und 10^{-6}, muß Z durchweg negativ sein, wie man durch Abschätzung der Größenordnung leicht erkennt.

Eine Kurvendiskussion für Werte $p_H > 8$ entfällt, weil nach Gl. (m) für $p_H = 8$:

$$[Ac_{br}] = x = 10^{-8} + \frac{1{,}586 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-8}}{10^{-8} + 0{,}6536 \cdot 10^{-5}} - \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 2{,}3 \cdot 10^{-5}\,\text{mol/lit}.$$

Da der kleinste ablesbare Wert der Mikrobürette 0,02 cm³ beträgt und da 0,02 cm³ 1 n-HCl, in 200 cm³ Vorlage zugegeben, eine Konzentration von $[Ac_{br}] = x = 1 \cdot 0{,}02/200 = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/lit ergeben, so liegt der Kurvenpunkt bei $p_H = 8$ noch innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethode; erst bei $p_H = 7{,}38$ rückt man in den Meßbereich der p_H-Kurve, wie man leicht nachrechnen kann. Es muß also nur noch der Bereich zwischen $p_H = 6$ und $p_H = 3$ auf das Vorhandensein von Wendepunkten untersucht werden. In diesem Bereich ist aber das Glied k/y^2 im Zähler Z in (p) zu vernachlässigen, wie eine Abschätzung der Größenordnung zeigt.

Da Z sowohl für $p_H = 6$ wie für $p_H = 3$ negativ ist, besteht Aussicht, daß dazwischen zwei Durchgänge durch Null stattfinden, also zwei Wendepunkte existieren, wie auch nach Bild 20 zu erwarten ist.

Nach Multiplikation von Z in Gl. (p) mit $(y + r)^3$ haben wir den Ausdruck

$$Z' = -(y+r)^3 + (y-r)\,a\,r = -(y+r)^3 + (y+r)\,a\,r - 2\,a\,r^2 = 0 \qquad \text{(q)}$$

auf Nullstellen zwischen $p_H = 6$ und $p_H = 3$ zu untersuchen.

Eine größenordnungsmäßige Abschätzung zeigt, daß zwischen $p_H = 6$ und $p_H = 5$ in Gl. (q) das Glied $-(y + r)^3$ ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit zu vernachlässigen ist. Somit wird Gl. (q):

$$(y-r)\,a\,r = 0 \quad \text{oder} \quad y = r; \quad -\log y = \mathbf{p_H} = -\log r = -\log \boldsymbol{k_{H_2O}} + \log \boldsymbol{K_{Mel}} \qquad \text{(r)}$$

und nach Gl. (m):

$$x = r + \frac{a\,r}{2\,r} - \frac{k}{r} = \frac{a}{2} + r - \frac{k}{r} \approx \frac{\boldsymbol{a}}{\mathbf{2}}$$

innerhalb der Fehlergrenzen.

Da Z, bzw. Z' mit wachsendem x und y von negativen zu positiven Werten durch die Nullstelle geht (von negativer Krümmung zu positiver Krümmung der Kurve), handelt es sich hier um einen ⟋-förmigen, flachen Wendepunkt, der eine Stelle anzeigt, an der sich das p_H bei Säurezusatz nur wenig ändert, an der das System also auf Säurezusatz unempfindlich und zur Titration ungeeignet ist (Pufferwirkung; vgl. auch Aufgabe 133, Bemerkung). Es handelt sich bei dem durch (r) gekennzeichneten Wendepunkt gerade um den ersten Wendepunkt der Kurve 4 in Bild 20; vgl. auch Bemerkung zu Aufgabe 140.

Die genaue Lösung von Gl. (q), einer Gleichung 3. Grades, ergibt mit $y + r = z$ im Bereich zwischen $p_H = 5$ und $p_H = 3$:

$$z^3 - a\,r\,z + 2\,a\,r^2 = 0 \quad \text{oder mit} \quad p = -a\,r/3, \quad q = a\,r^2:$$

$$z^3 + 3\,p\,z + 2\,q = 0, \quad \text{wobei} \quad p = -1{,}561 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}6536 \cdot 10^{-5}/3$$

$$= -0{,}340 \cdot 10^{-7}\,(\text{mol/lit})^2 \quad \text{und} \quad q = 0{,}667 \cdot 10^{-12}\,(\text{mol/lit})^3 \quad \text{ist.}$$

Da $q^2 + p^3 = 0{,}4447 \cdot 10^{-24} - 0{,}3934 \cdot 10^{-22} < 0$ ist, liegt der casus irreducibilis vor; mit $\cos\varphi = -q/\sqrt{-p^3} = -0{,}667 \cdot 10^{-12}/0{,}627 \cdot 10^{-11} = -0{,}1063$; $\varphi = 180° - 83°\,54'$; $\varphi/3 = 32°\,02'$; $\cos\frac{\varphi}{3} = 0{,}8477$ wird

$$\left.\begin{aligned} z &= 2\sqrt{-p}\cos\frac{\varphi}{3} = \frac{2}{\sqrt{3}}\sqrt{a\,r}\cos\frac{\varphi}{3} = 0{,}979\sqrt{a\,r}; \quad y = z - r = 0{,}979\sqrt{a\,r} - r \\ &= 3{,}06 \cdot 10^{-4}\,\text{mol/lit}; \quad -\log y = \mathbf{p_H} = \mathbf{3{,}5_1} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(s)}$$

und mit Gl. (m):

$$x = 0{,}979\sqrt{a\,r} - r - \frac{a\,r}{0{,}979\sqrt{a\,r}} + a - \frac{k}{y} \approx \boldsymbol{a}$$

innerhalb der Fehlergrenzen.

Bei $p_H = 3{,}5$, $x = [Ac_{br}] = a = [Mel_{br}]$, d.h. am Äquivalenzpunkt findet also ein Durchgang durch Null von positiven zu negativen Werten von Z' statt (von positiver Krümmung zu negativer Krümmung der Kurve); somit ist hier ein **steiler** Wendepunkt von $\int$-förmiger Gestalt vorhanden. Es handelt sich hier um den für die Titration geeigneten **zweiten Wendepunkt** des Bildes 20 am Äquivalenzpunkt.

Man trägt im allgemeinen, wie in Bild 20, das p_H gegen die zugegebenen cm³ Säure (v_{Ac}) und nicht gegen $[Ac_{br}]$ auf. Mit

$[Ac_{br}]_0$ = Standard-Konzentration (mol/lit) der benutzten HCl (hier = 1 mol/lit),
$[Mel_{br}]_0$ = Standard-Konzentration (mol/lit) der benutzten Melaminlösung (hier = $1{,}586 \cdot 10^{-2}$ mol/lit),
$v_{0\,Mel}$ = Vorlage an Melamin-Lösung in cm³ (hier = 200 cm³)

hat man die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} [Ac_{br}] &= x = [Ac_{br}]_0 \frac{v_{Ac}}{v_{0\,Mel} + v_{Ac}} \approx \frac{[Ac_{br}]_0 v_{Ac}}{v_{0\,Mel}} \left(1 - \frac{v_{Ac}}{v_{0\,Mel}}\right) = \frac{v_{Ac}}{200}\left(1 - \frac{v_{Ac}}{200}\right), \\ [Mel_{br}] &= a = [Mel_{br}]_0 \frac{v_{0\,Mel}}{v_{0\,Mel} + v_{Ac}} \approx 1{,}586 \cdot 10^{-2} \left(1 - \frac{v_{Ac}}{200}\right). \end{aligned}\right\} \quad (t)$$

Da $v_{Ac(äq)} = 3{,}172$ cm³ [vgl. (j)] ist, also $v_{Ac}/200$ zwischen 0 und $1{,}586 \cdot 10^{-2}$ liegt, so ist $[Ac_{br}] = x$ nach (t) praktisch proportional zu v_{Ac} und $[Mel_{br}]$ praktisch eine Konstante. An der Kurvendiskussion ändert sich daher nichts, wenn man v_{Ac}, wie oben, in Gl. (m) durch $[Ac_{br}]$ ersetzt; die mathematische Behandlung wird aber dadurch übersichtlicher. Bild 20.1 zeigt die Titrationskurve nach Gl. (m), aber unter Berücksichtigung der Beziehungen (t), berechnet.

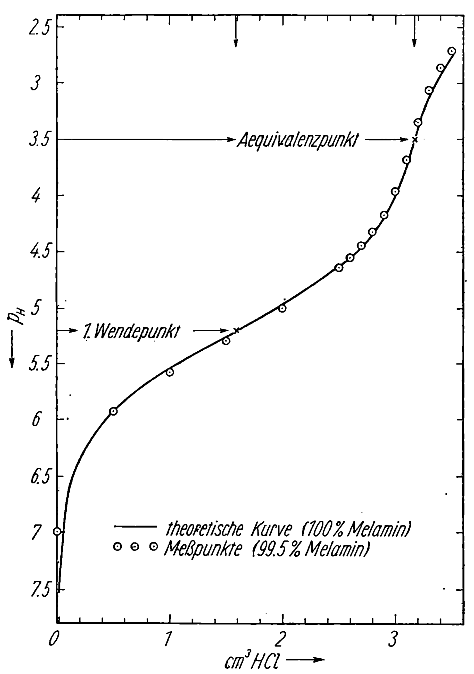


Bild 20.1. Titrationskurve von Melamin mit HCl

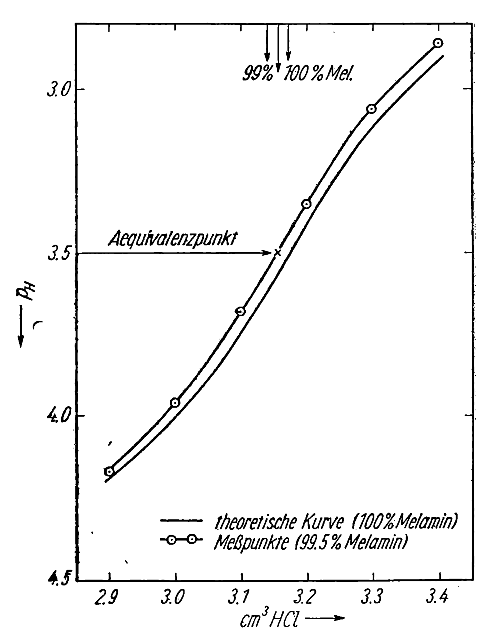


Bild 20.2. Titrationskurve von Melamin mit HCl (vergrößerter Ausschnitt)

In Bild 20.1 sind außerdem die Meßpunkte der Titration von 200 cm^3 einer Lösung von 2 g/lit Melamin eingetragen, deren Reinheitsgrad bestimmt werden sollte. In Bild 20.2 ist der entscheidende Teil der Kurve in der Umgebung des steilen Wendepunktes, stark vergrößert, zu sehen. Man erkennt, daß der Wendepunkt ($p_H = 3{,}50$) statt beim theoretischen Wert 3,172 cm^3 bei 3,155 cm^3 liegt; der Reinheitsgrad der vorgelegten Melaminprobe ist also $\frac{3{,}155 \cdot 100}{3{,}172} = 99{,}5\%$.

In Bild 20.3 ist der Differentialquotient der $\log[H^+]$ $(-p_H) \to v_{Ac}$-Kurve von Bild 20.2 in der Umgebung des Äquivalenzpunktes, berechnet nach Gl. (n) unter Berücksichtigung von (t) nach Multiplikation mit 0,4343, aufgetragen, wobei als Korrekturfaktor $(1 - v_{Ac(äq)}/200) = 0{,}984$ und somit $a = a_{äq} = 1{,}561 \cdot 10^{-2}$ mol/lit angesetzt wurde; also wird mit $r = 0{,}654 \cdot 10^{-5}$ $a\,r = 1{,}020 \cdot 10^{-7}$ mol/lit.

Demnach
$$\left.\begin{aligned}\frac{d\log[H^+]}{d v_{Ac}} &= 0{,}4343\,\frac{d\ln y}{dx}\,\frac{dx}{d v_{Ac}} = 0{,}4343 \cdot \frac{0{,}984}{200}\,\frac{d\ln y}{dx}\\ &= 0{,}214 \cdot 10^{-2}\,\frac{d\ln y}{dx}\left[\frac{p_H\text{-Einheiten}}{cm^3\ \text{HCl-Lsg.}}\right].\end{aligned}\right\} \qquad (u)$$

Der Vergleich von Bild 20.1 mit Bild 20.3 zeigt deutlich, daß man den Äquivalenzpunkt (Wendepunkt) mit Abstand genauer aus der Differenzenkurve als Maximum bestimmen kann.

Außerdem hat die Differenzenkurve den entscheidenden Vorteil, daß aus ihr kleine Temperaturschwankungen und Elektrodeneinflüsse automatisch eliminiert sind, da sich diese in erster Näherung nur in einer Vertikalverschiebung der $p_H \to cm^3$ HCl-Kurve auswirken, ohne die Form der Kurve zu ändern; also fallen diese Einflüsse in der Differenzenkurve praktisch weg.

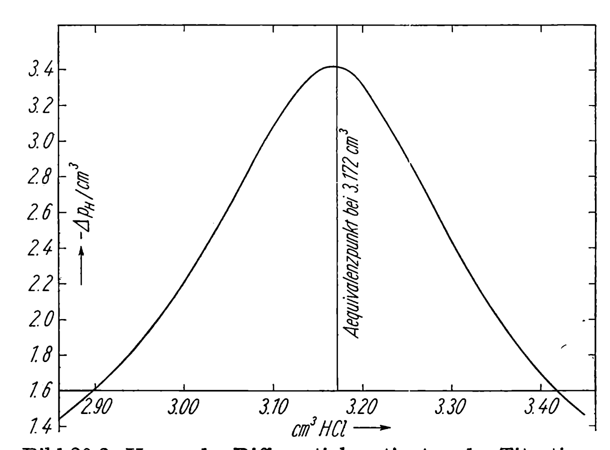


Bild 20.3. Kurve des Differentialquotienten der Titrationskurve in Bild 20.2

Praktische Ausführung der elektrometrischen Titration. Auf Grund der vorangehenden theoretischen Untersuchung über die Bedingungen der Melamin-Titration wird man die Titration zweckmäßigerweise wie folgt ausführen:

Man legt 200 cm^3 einer Lösung von 2 g/lit Melamin vor, läßt aus der Mikrobürette die 1 n-HCl-Lösung bis in die Nähe des Äquivalenzpunktes, also bis etwa zu einem $p_H = 4{,}2$ zulaufen. Dann gibt man dosiert je 0,1 cm^3 HCl zu, liest jeweils den resultierenden p_H-Wert ab und titriert 0,3 cm^3 über den Äquivalenzpunkt hinaus. Die Differenzen der abgelesenen p_H-Werte trägt man gegen die Mittelwerte der zugehörigen cm^3 auf Millimeterpapier im gleichen Maßstab, wie die Differenzenkurve in Bild 20.3 auf, die man zu diesem Zweck auf durchscheinendem Papier aufgezeichnet hat. Nun bringt man die aufgetragenen Punkte mit der aufgelegten durchscheinenden Differenzenkurve zur möglichst guten Deckung; der senkrechte Strich in der Differenzenkurve zeigt den Wendepunkt und damit die bei der Titration verbrauchten cm^3 HCl-Lösung an, woraus man den Gehalt an Melamin berechnen kann.

*Aufgabe 141

Es soll der isoelektrische Punkt bei 25°C für Glykokoll, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, und für o-Aminobenzoesäure (Anthranilsäure) bestimmt werden. Unter dem isoelektrischen Punkt versteht man dasjenige p_H, bei welchem ein amphoterer Elektrolyt in gleich

großer Menge in Kationen und Anionen dissoziiert ist. Die Dissoziationskonstanten sind für Glykokoll: $K_{ac} = 1{,}67 \cdot 10^{-10}$ mol/lit, $K_{bas} = 2{,}26 \cdot 10^{-12}$ mol/lit; für Anthranilsäure: $K_{ac} = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit, $K_{bas} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$ mol/lit; Ionenprodukt des Wassers $k_{H_2O} = 1{,}1 \cdot 10^{-14}$ (mol/lit)^2.

Lösung 141. Die Dissoziationsgleichungen amphoterer Elektrolyte lassen sich formal schreiben:

$$\frac{[ROH^-] \cdot [H^+]}{[H \cdot R \cdot OH]} = K_{ac}\,; \quad \frac{[HR^+] \cdot [OH^-]}{[H \cdot R \cdot OH]} = K_{bas}\,. \qquad \text{(a) (b)}$$

Ersetzt man in der Gleichung (b) $[OH^-]$ auf Grund der Ionenproduktgleichung $[OH^-] = k_{H_2O}/[H^+]$, dividiert dann (a) durch (b) und berücksichtigt noch, daß im isoelektrischen Punkt $[ROH^-] = [HR^+]$ ist, so erhält man:

$$\frac{[H^+_{iso}]^2}{k_{H_2O}} = \frac{K_{ac}}{K_{bas}} \quad \text{oder} \quad [H^+_{iso}] = \sqrt{\frac{K_{ac}\, k_{H_2O}}{K_{bas}}}\,, \qquad \text{(c)}$$

$$p_{H(iso)} = \frac{1}{2} \cdot (\log K_{bas} - \log K_{ac} - \log k_{H_2O})\,. \qquad \text{(d)}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt

für Glykokoll:

$$p_{H(iso)} = \frac{1}{2}(0{,}354 - 12 - 0{,}223 + 10 - 0{,}04 + 14) = \mathbf{6{,}05}\,;$$

für Anthranilsäure:

$$p_{H(iso)} = \frac{1}{2}(0{,}04 - 12 - 0{,}176 + 5 - 0{,}04 + 14) = \mathbf{3{,}41}\,.$$

Bemerkung: In den Lehrbüchern wird gezeigt, daß im isoelektrischen Punkt die Summe der Kationen und Anionen des amphoteren Elektrolyten ein Minimum, die Konzentration des undissoziierten oder neutralen Ampholyten also ein Maximum hat. Daher tritt in diesem Punkt bei kolloidalen Ampholyten, insbesondere wenn sie lyophob sind, Koagulation ein; dies ist eine für die Biologie wichtige Erkenntnis.

Aufgabe 142

Es soll das p_H und der Hydrolysengrad einer 0,1 n Ammoniumacetatlösung schwache Base + schwache Säure) ohne Berücksichtigung der Aktivität bei 25°C (berechnet werden. Dissoziationskonstante von NH_4OH: $K_{bas} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$ mol/lit und von Essigsäure: $K_{ac} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$ mol/lit. Ionenprodukt des Wassers $k_{H_2O} = 1{,}1 \cdot 10^{-14}$ (mol/lit)^2. Betr. Ansatz vgl. Aufgabe 139.

Lösung 142. Die Hydrolysengleichung lautet:

$$NH_4^+ + \bar{A}^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H\bar{A}\,, \quad K_{hydr.} = \frac{[NH_4OH]\,[H\bar{A}]}{[NH_4^+]\,[\bar{A}^-]}\,. \qquad \text{(a)}$$

Mit

$$K_{bas} = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]} \qquad \text{(b)}$$

und

$$K_{ac} = \frac{[H^+]\,[\bar{A}^-]}{[H\bar{A}]} \qquad \text{(c)}$$

und

$$k_{H_2O} = [H^+]\,[OH^-]$$

erhält man, wenn man (c) durch das Produkt von (a) und (b) dividiert:

$$K_{hydr} = \frac{k_{H_2O}}{K_{ac}\,K_{bas}}\,. \qquad \text{(d)}$$

Nennt man die Konzentration der eingewogenen Menge Salz c, die Konzentration der im Gleichgewicht vorhandenen undissoziierten Base x und die der undissoziierten Säure y, also die Konzentration der restlichen Kationen $(c - x)$ und der restlichen Anionen $(c - y)$, so lautet (a):

$$K_{\text{hydr}} = \frac{x\,y}{(c - x)\,(c - y)}\,. \tag{e}$$

Außerdem muß in der wässerigen Lösung gelten [vgl. (f) in Aufgabe 139; Erhaltung der Ladung, Neutralität]:

$$[B^+] + [H^+] = [Ac^-] + [OH^-], \quad [H^+] - [OH^-] = [Ac^-] - [B^+]; \tag{f}$$

speziell hier

$$[H^+] - [OH^-] = [\bar{A}^-] - [NH_4^+],$$

also

$$[H^+] - [OH^-] = (c - y) - (c - x) = x - y. \tag{g}$$

(c) ergibt durch Einsetzen

$$[H^+] = K_{\text{ac}} \frac{y}{c - y} \tag{h}$$

und (b)

$$[OH^-] = K_{\text{bas}} \frac{x}{c - x}\,. \tag{i}$$

Somit erhält man für (x, y) eine zweite Gleichung

$$x - y = K_{\text{ac}} \frac{y}{c - y} - K_{\text{bas}} \frac{x}{c - x}\,. \tag{k}$$

Aus (e) und (k) lassen sich x und y am besten graphisch als Schnittpunkt der beiden Kurven oder nach Eliminierung einer Unbekannten (Gleichung 4. Grades) bestimmen.

Bei der hier vorliegenden mäßigen Hydrolyse kann man aber wieder mit Vorteil die Näherungen (e_1) und (f_1) der Aufgabe 139: $c - x \approx c$, $c - y \approx c$ und $x \approx y$ einführen, so daß man aus (e) bzw. aus (h) erhält:

$$\frac{y^2}{c^2} = K_{\text{hydr}}, \qquad y = [\text{HAc}] = c\sqrt{K_{\text{hydr}}} = c\sqrt{\frac{k_{H_2O}}{K_{\text{ac}} K_{\text{bas}}}}\,, \tag{l}$$

$$[H^+] = \frac{y}{c} \cdot K_{\text{ac}} = \sqrt{\frac{K_{\text{ac}}\, k_{H_2O}}{K_{\text{bas}}}}\,, \tag{m}$$

$$p_H = -\log[H^+] = \frac{1}{2}(\log K_{\text{bas}} - \log K_{\text{ac}} - \log k_{H_2O})\,. \tag{n}$$

$$\text{Hydrolysengrad}\ \gamma = \frac{[\text{HAc}]}{c} = \frac{[\text{BOH}]}{c} = \frac{y}{c} = \sqrt{\frac{k_{H_2O}}{K_{\text{ac}} K_{\text{bas}}}} = \sqrt{K_{\text{hydr}}}\,. \tag{o}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt Unabhängigkeit von der Konzentration bei nicht allzu großer Verdünnung (Grenzen der Näherung) und:

$$\boldsymbol{p_H} = \frac{1}{2}(\log 1{,}79 \cdot 10^{-5} - \log 1{,}76 \cdot 10^{-5} - \log 1{,}1 \cdot 10^{-14}) = \mathbf{6{,}98}\,,$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-14}}{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = \mathbf{0{,}59 \cdot 10^{-2}}.$$

Bemerkung: Man erkennt in (m) die Ähnlichkeit mit (c) der Aufgabe 141 (isoelektrischer Punkt) infolge der Ähnlichkeit des Ansatzes. Die Berücksichtigung der Aktivität beim Hydrolysengrad macht eine Multiplikation von (o) mit $\sqrt{f_{Ac^-} \cdot f_{B^+}} = f^{\pm}_{Salz}$ (mittlerer Aktivitätskoeffizient des Salzes) erforderlich. Man erkennt dies leicht in (o), wenn man bedenkt, daß man zur Berechnung des Hydrolysengrads definitionsgemäß die Konzentrationen benötigt, während in den K_{ac}, K_{bas} und k_{H_2O} die Aktivitäten verwendet sind; man müßte demnach diese Größen wieder auf Konzentrationen reduzieren:

$$y = \sqrt{\frac{\dfrac{k_{H_2O}}{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}}}{\dfrac{K_{ac}}{f_{H^+} \cdot f_{Ac^-}} \cdot \dfrac{K_{bas}}{f_{OH^-} \cdot f_{B^+}}}} = \sqrt{\frac{k_{H_2O}}{K_{ac}\, K_{bas}}}\, \sqrt{f_{Ac^-} \cdot f_{B^+}}.$$

Da im Gegensatz zum Hydrolysengrad für Salze von schwachen Basen mit starken Säuren und von schwachen Säuren mit starken Basen, in welchen der Quotient von Aktivitätskoeffizienten eingeht [vgl. Bemerkung c) zu Aufgabe 139], hier das Produkt von Aktivitätskoeffizienten in den Korrekturfaktor eingeht, ist die Korrektur beträchtlich. So beträgt der mittlere Aktivitätskoeffizient von Ammoniumacetat für $c = 0{,}1$ mol/lit: $f_{\pm} = 0{,}75$.

*Aufgabe 143

Wie konzentriert muß eine Benzoesäurelösung sein, damit deren p_H-Wert gleich dem p_H-Wert einer 0,03 m Buttersäurelösung ist? Dissoziationskonstante der Buttersäure $K_{Bu} = 1{,}54 \cdot 10^{-5}$ mol/lit, der Benzoesäure $K_{Be} = 6{,}45 \cdot 10^{-5}$ mol/lit.

Lösung 143. Im Hinblick auf die Kleinheit der Dissoziationskonstanten kann man für das Dissoziationsgleichgewicht die Näherung in Gl. (219) benutzen:

$$[H^+] = \sqrt{K_c\, c}. \tag{a}$$

Somit ergibt sich:

$$\sqrt{K_{Bu}\, c_{Bu}} = \sqrt{K_{Be}\, c_{Be}} \quad \text{oder} \quad c_{Be} = c_{Bu} \frac{K_{Bu}}{K_{Be}}\,; \tag{b}$$

eingesetzt:

$$\mathbf{c_{Be}} = 0{,}03 \frac{1{,}54 \cdot 10^{-5}}{6{,}45 \cdot 10^{-5}} = \mathbf{0{,}0072\ mol/lit.}$$

*Aufgabe 144

Wieviel Natriumpropionat (vollständig dissoziiert) muß man zu einem Liter 0,1 m Propionsäure zugeben, um deren p_H-Wert um 1,5 zu erhöhen? (Ohne Berücksichtigung der Aktivität.) Dissoziationskonstante der Propionsäure $K_{Pr} = 1{,}32 \cdot 10^{-5}$ mol/lit. Vgl. (g) in Aufgabe 132.

Lösung 144. Nach Gl. (219) (Näherung) ist für die reine Propionsäurelösung

$$[H^+] = \sqrt{K_{Pr}\, c_{Pr}} = \sqrt{1{,}32 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = 1{,}15 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/lit};$$

demnach

$$p_H = -\log 1{,}15 \cdot 10^{-3} = 2{,}94.$$

Es soll nun x [mol/lit] NaCOO · C_2H_5 zugegeben werden, um ein $p_H = 2{,}94 + 1{,}5 = 4{,}44$ zu erzielen. Die Pufferungsformel (g) in Aufgabe 132 ergibt:

$$4{,}44 = -\log 1{,}32 \cdot 10^{-5} + \log \frac{x}{0{,}1\ \text{mol/lit}}$$

oder

$$\mathbf{x = 0{,}036_4\ mol/lit.}$$

*Aufgabe 145

In 750 cm³ Wasser von 20° C werden 0,6 Millimol Morphinchlorid aufgelöst. Das p_H dieser teilweise hydrolysierten Lösung wurde zu $p_H = 5{,}54$ bestimmt. Wie groß ist demnach die Dissoziationskonstante der Alkaloid-Base Morphin? Ionenprodukt des Wassers bei 20° C: $k_{H_2O} = 0{,}72 \cdot 10^{-14}$ (mol/lit)². Vgl. Bemerkung a) zu Aufgabe 139.

Lösung 145. Für die Hydrolyse einer schwachen Base mit einer starken Säure gilt (p) der Aufgabe 139. Somit hat man mit den gegebenen Zahlenwerten für

$$c = \frac{0{,}6 \cdot 10^{-3}}{750 \cdot 10^{-3}} \text{ mol/lit}:$$

$$5{,}54 = \frac{1}{2} (\log K_{\text{bas}}/(\text{mol lit}^{-1}) - \log 0{,}72 \cdot 10^{-14} - \log 0{,}6 + \log 750),$$

$\log K_{\text{bas}}/(\text{mol lit}^{-1}) = 0{,}842 - 7$, $\mathbf{K_{bas} = 6{,}95 \cdot 10^{-7}}$ **mol lit⁻¹**.

Aufgabe 146

Eine Lösung enthält im Liter ungefähr 0,05 Mole HCl und 0,1 Mole Glyoxylsäure (Dissoziationskonstante $5{,}10 \cdot 10^{-7}$ mol/lit). Durch Titration mit 0,1 m NaOH soll der genaue Gehalt an jeder der beiden Säuren ermittelt werden. Man benötigt dazu zwei Indikatoren mit verschiedenem Umschlagsgebiet, nämlich 1. für die Neutralisation der HCl (p_H-Gebiet einer Lösung von NaCl + schwache Säure) und 2. für die Neutralisation der Gesamtsäure. In welchem p_H-Bereich muß das Umschlagsgebiet der beiden Indikatoren liegen? Vgl. Aufgabe 140, Bemerkung zu Aufgabe 134 und Aufgabe 139.

Lösung 146. Zur Lösung des Problems ist es zweckmäßig, sich ein ungefähres Bild von der Titrationskurve (Abhängigkeit des p_H von der zugefügten Lauge) analog der Aufgabe 140 und dem Bild 20 zu machen. Solange noch freie HCl vorhanden ist, wird das p_H nur durch sie bestimmt, während die schwache Glyoxylsäure praktisch undissoziiert ist (vgl. Bemerkung zu Aufgabe 134). Bei $c_{HCl} \approx 0{,}05$ mol/lit ist das p_H zu Beginn der Titration $p_H = -\log [H^+] \approx 1{,}3$. Nach der Neutralisation der HCl zu NaCl ist noch die freie Glyoxylsäure übrig, deren $[H^+]$ sich näherungsweise mit Gl. (219) ohne Berücksichtigung der Aktivität berechnen läßt:

$$[H^+] = \sqrt{K_c c}.$$

Durch die Titration mit 0,1 m NaOH ist die Konzentration der Glyoxylsäure auf rd. 0,1 mol in 1,5 lit, d.h. auf $c \approx 0{,}067$ mol/lit gesunken, also

$$[H^+] = \sqrt{5{,}10 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}067} = 1{,}85 \cdot 10^{-4} \text{ mol/lit}, \quad \mathbf{p_H \approx 3{,}73}.$$

Somit ist das p_H im Äquivalenzpunkt der Neutralisation von HCl — zuletzt steil — auf $p_H \approx 3{,}73$ angestiegen. Die Fortsetzung der Titrationskurve ist das Pufferungsgebiet Na-Glyoxylat + Glyoxylsäure (analog den Verhältnissen bei der Kurve HCN + NaOH in Bild 20). Nach anfänglich weiterem Steilanstieg verflacht sich die Titrationskurve bei $p_H = -\log K_c = 6{,}29$ (Wendepunkt; Titration der Hälfte der Glyoxylsäure), um dann wieder steiler anzusteigen bis zum Äquivalentpunkt NaCl + Na-Glyoxylat, der durch das p_H der Hydrolyse von Na-Glyoxylat gekennzeichnet ist.

Die Hydrolysengleichung gibt (h) der Aufgabe 139:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{ac}\, k_{H_2O}}{c}} \quad \text{mit} \quad k_{H_2O} \approx 10^{-14}\,(\text{mol/lit})^2.$$

Die Konzentration c von Na-Glyoxylat im Äquivalenzpunkt ist dadurch bestimmt, daß die 0,1 mol Glyoxylsäure, die ursprünglich in 1 lit aufgelöst waren, durch die Titration von 0,05 mol HCl und 0,1 mol Glyoxylsäure, also von zusammen 0,15 mol Säure mit 0,1 m NaOH infolge der Zugabe von 1,5 lit NaOH 0,1 mol Glyoxylat in 2,5 lit Lösung ergeben haben; also $c = 0{,}1/2{,}5 = 0{,}04$ mol/lit. Demnach

$$[H^+] = \sqrt{\frac{5{,}10 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-14}}{0{,}04}} = 3{,}57 \cdot 10^{-10}\,\text{mol/lit}, \quad \boldsymbol{p_H = 9{,}45}.$$

Sodann steigt die Titrationskurve bei weiterem Zufügen von NaOH erst steil und dann flacher asymptotisch zum p_H-Wert der reinen 0,1 m NaOH ($p_H = 13$) an.

Durch eine solche Überlegung kann man sich bei ähnlichen Titrationsproblemen der analytischen Chemie schnell ein Bild der Titrationskurve machen und diese skizzieren. Am wichtigsten ist die Abschätzung des p_H der beiden Äquivalenzpunkte, also die Bestimmung des p_H der freien schwachen Säure und des p_H des hydrolysierten Na-Salzes der schwachen Säure.

Man erkennt leicht, daß das **Umschlagsgebiet des 1. Indikators** für die Bestimmung der HCl bei $\boldsymbol{p_H = 3}$ **bis 4,5** (Methylorange), das **Umschlagsgebiet des 2. Indikators** für die Bestimmung der Gesamtsäure bei $\boldsymbol{p_H = 8{,}5}$ **bis 10,5** (Phenolphthalein) liegen muß.

*Aufgabe 147

Wieviel cm³ 0,1 n Salzsäure muß man zu 25 cm³ 0,2 n Ammoniaklösung zugeben, damit a) Phenolphthalein entfärbt, b) Methylorange gerötet wird? Bei 25°C ist die Dissoziationskonstante von NH_4OH: $K_{bas} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$ mol/lit und das Ionenprodukt des Wassers: $k_{H_2O} = 1{,}1 \cdot 10^{-14}\,(\text{mol/lit})^2$. Umschlagspunkt von Phenolphthalein $p_H = 9$, von Methylorange $p_H = 4$. Vgl. Bemerkung zu Aufgabe 133, insbesondere (e), und (d) von Aufgabe 140.

Lösung 147. Hier hat man es mit der Titrationsgleichung für eine schwache Base mit einer starken Säure zu tun, also mit der Gleichung (e) der Aufgabe 133.

$$p_H = \log K_{bas} - \log k_{H_2O} + \log \frac{[\text{Lauge}] - [\text{Säure}]}{[\text{Säure}]} \quad ([\text{Sz}] = 0). \tag{a}$$

Einsetzen der Zahlenwerte gibt für

a)
$$9 = \log 1{,}79 \cdot 10^{-5} - \log 1{,}1 \cdot 10^{-14} + \log \frac{25 \cdot 2 - x}{x}, \tag{b}$$

wobei x = cm³ 0,1 n HCl bedeutet.

Aus (b) folgt

$$\log \frac{50 - x}{x} = 9 - 0{,}253 + 5 + 0{,}041 - 14 = 0{,}788 - 1$$

$$\frac{50 - x}{x} = 0{,}614, \quad \boldsymbol{x = 31\,\text{cm}^3\ 0{,}1\,\text{n HCl}};$$

b) $$\log \frac{50 - x}{x} = 4 - 0{,}253 + 5 + 0{,}041 - 14 = 0{,}788 - 6, \quad \boldsymbol{x = 50\,\text{cm}^3\ 0{,}1\,\text{n HCl}}.$$

Man muß also mit Methylorange titrieren; vgl. auch die Bemerkung zu Aufgabe 140 (*Ostwald*sche Regel) und Bild 20.

XIII

Elektromotorische Kraft: Galvanische Zellen; Redoxelektroden; Zersetzungsspannung, Polarisation, Polarographie; Akkumulator, Überspannung; Diffusionspotential, Membranpotential

Definitionen und Grundgesetze

$\mathfrak{F}$ = 1 Faraday = 96495,1 Coulomb/Grammäquivalent = *Faraday*sche Konstante; vgl. Gl. (226),

$$R = \text{Gaskonstante} = 8{,}31439 \frac{\text{Joule}}{\text{grad mol}}; \quad \frac{R}{\mathfrak{F}} = \frac{8{,}31439}{96495{,}1} = 0{,}86164 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}}{\text{grad}},$$

$$\frac{R}{\mathfrak{F}} \ln x = 2{,}3026 \cdot 0{,}86164 \cdot 10^{-4} \log x = 1{,}9840 \cdot 10^{-4} \log x \left[\frac{\text{Volt}}{\text{grad}}\right], \tag{237}$$

$$\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln x = 0{,}05776 \log x \text{ [Volt] bei } 18\,°\text{C}, \quad \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln x = 0{,}05816 \log x \text{ [Volt] bei } 20\,°\text{C},$$
$$= 0{,}05915 \log x \text{ [Volt] bei } 25\,°\text{C}, \quad = 0{,}06153 \log x \text{ [Volt] bei } 37\,°\text{C}.$$

Läuft in einer galvanischen Zelle (galvanischen Kette) die Reaktion (Zellreaktion)

a) $Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu$; b) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,Cl^-$

an räumlich getrennten Stellen (Elektroden) ab, so wird dieser Vorgang durch die folgende Schreibweise ausgedrückt:

	links (l)	I II III IV I′	rechts (r)
a)	Anode mit Oxydation; Elektronenabgabe, also Reduktionsmittel oder Elektronendonator; reduzierte Stufe	$Zn/Zn^{++}//Cu^{++}/Cu/Zn$	Kathode mit Reduktion; Elektronenaufnahme, also Oxydationsmittel oder Elektronenacceptor; oxydierte Stufe
		I II I′	
b)	Anode mit Oxydation	$Pt\,(H_2)/HCl/(Cl_2)Pt$	Kathode mit Reduktion

Die schiefliegenden Striche bedeuten Phasengrenzen.

In dieser symbolischen Darstellung ordnet man die Reihenfolge der Phasen so an, daß bei freiwilligem Ablauf der Zellreaktion in der angegebenen Richtung (von links nach rechts) die positive Ladung innerhalb der Zelle von links nach rechts transportiert wird.

Die bei unterbrochenem Stromfluß zwischen den Elektroden vorhandene (innere) Potentialdiffernz (${}^{I'}\varphi - {}^{I}\varphi$) ist die treibende Kraft des Stromflusses und heißt elektromotorische Kraft (EMK) E der Zelle.

E ist positiv bei Beachtung der oben angegebenen Reihenfolge. Negative E-Werte bedeuten daher, daß in der hingeschriebenen Phasenfolge positive Ladungen innerhalb der Zelle von rechts nach links transportiert werden und die Reaktion freiwillig von rechts nach links abläuft. (238)

Unter der (reversibeln) Zellspannung U versteht man $({}^{I}\varphi - {}^{I'}\varphi) = -E$.

Die EMK, bzw. die Zellspannung, setzt sich additiv aus den Galvanispannungen an den Phasengrenzen zusammen, einschließlich des Diffusionspotentials an der Phasengrenze zweier aneinandergrenzenden Flüssigkeiten. Unter Galvanispannung versteht man die Potentialdifferenz zweier Phasen, die im allgemeinen nicht meßbar ist. Hierbei ist wichtig, daß die beiden Endphasen (Pole) aus dem gleichen Metall bestehen, da die Galvanispannung zwischen zwei Metallen (im Beispiel a) Cu/Zn) nicht vernachlässigt werden darf. Bei den symbolischen Beschreibungen der Ketten wird jedoch diese letztere Phasengrenze zumeist weggelassen; im Meßwert für E muß sie natürlich enthalten sein.

Es gilt: $(-\Delta G) = n_e \cdot \mathfrak{F} \cdot E = n_e \cdot 96495{,}1 \cdot E$ [Joule, Wattsekunden pro mol]

$= n_e \cdot 23055 \cdot E$ [cal/mol] (1 Joule = 0,23892 cal) (238a)

$(-\Delta G_0) = n_e \cdot \mathfrak{F} \cdot E_0$

$+\Delta G$ = Zunahme der freien Enthalpie pro molaren Formelumsatz bei Ablauf einer chemischen Reaktion bei konstantem Druck = maximale Nutzarbeit oder Reaktionsarbeit pro molaren Formelumsatz;

$(-\Delta G)$ = chemische Zellreaktions-Affinität, vgl. Gl. (186).

n_e = Zahl der pro molaren Formelumsatz transportierten Faraday; Zellreaktions-Ladungszahl $n_e \equiv \nu_+ \cdot z_+ = \nu_- \cdot |z_-|$ für einen einzelnen Elektrolyten = elektrochemische Wertigkeit eines Elektrolyten, vgl. S. 176, 178.

E_h = Bezugs-EMK gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (links!) als Bezugselektrode (25 °C, 1 Atm H_2-Druck, H^+-Aktivität $a = 1$ Konzentrationseinheit).

E_{0h} = Standard-Bezugs-EMK gegen die Wasserstoffelektrode (links!) als Bezugselektrode unter Standardbedingungen (25 °C, 1 Atm Gasdruck, Aktivität der potentialbildenden Ionen $a_i = 1$ Konzentrationseinheit) in der Bezugszelle; z.B.:

a) $H_2 + Cu^{++} \rightarrow 2\,H^+ + Cu$ oder $Pt\,(H_2)/H^+//Cu^{++}/Cu/Pt$;
$E_{0h}\,(Cu/Cu^{++}) = +0{,}34$ Volt

b) $H_2 + 2\,Cr^{+++} \rightarrow 2\,H^+ + 2\,Cr^{++}$ oder $Pt\,(H_2)/H^+//Cr^{++}, Cr^{+++}/Pt$;
$E_{0h}\,(Pt/Cr^{++}/Cr^{+++}) = -0{,}41$ Volt

$$\left.\begin{aligned} E &= E_{hr} - E_{hl} = \text{EMK} \\ E_0 &= E_{0hr} - E_{0hl} = \text{Standard-EMK} \end{aligned}\right\} \text{einer galvanischen Zelle,} \qquad (238\,b)$$

in der stets die Elektrode mit dem positiveren E_h bzw. E_{0h}, die Kathode, also rechts, die mit dem negativeren E_h bzw. E_{0h}, die Anode, also links ist. Beispiel: Kombination von a) und b) gibt die galvanische Zelle

$H_2 + Cu^{++} \rightarrow 2\,H^+ + Cu$; $E_{0hr} = +0{,}34$ Volt

minus $H_2 + 2\,Cr^{+++} \rightarrow 2\,H^+ + 2\,Cr^{++}$; $E_{0hl} = -0{,}41$ Volt

---

$Cu^{++} - 2\,Cr^{+++} \rightarrow Cu - 2\,Cr^{++}$

d. h. $Cu^{++} + 2\,Cr^{++} \rightarrow Cu + 2\,Cr^{+++}$

oder $Pt/Cr^{++}, Cr^{+++}//Cu^{++}/Cu/Pt$;

$E_{0hr} - E_{0hl} = 0{,}34 - (-0{,}41) = +0{,}75$ Volt.

Temperaturabhängigkeit der EMK:

$$\frac{\partial(-\Delta G)}{\partial T} = n_e \cdot 23055 \frac{\partial E}{\partial T} = \Delta S, \quad \Delta S = \text{Reaktionsentropie; vgl. S. 157/158.} \tag{239}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = T\Delta S - n_e \cdot 23055\, E = n_e \cdot 23055 \left(T \frac{\partial E}{\partial T} - E\right) \text{[cal/mol]}, \tag{240}$$

ΔH = Reaktionsenthalpie; vgl. Gl. (182).

Konzentrations- und Druckabhängigkeit der EMK:

c_r = Konzentration der potentialbestimmenden Ionen in der rechten „Halbzelle" mit der Lösung (r) und der Elektrode (r),

c_l = Konzentration der potentialbestimmenden Ionen in der linken „Halbzelle" mit der Lösung (l) und der Elektrode (l),

$$E = \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln \frac{c_r}{c_l} = \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln \frac{x_r}{x_l} \text{ für verdünnte Lösungen,}$$

$$= \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln \frac{a_r}{a_l} \text{ mit den Aktivitäten für konzentrierte Lösungen,} \tag{241}$$

$$= -\frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln \frac{P_r}{P_l}$$ für Gaselektroden mit den Gasdrucken, bzw. Fugazitäten (vgl. S. 112), P_r und P_l der vom Gas umspülten Elektroden (r) und (l). [1])

Die Ionenladungszahl z ist in die Gl. (241) mit dem Vorzeichen der Ladung einzusetzen. Bei Gasketten bedeutet z die Zahl der Ionen, die das betreffende Gas bildet, mit Vorzeichen.

Nach den Festsetzungen unter (238) und (238b) ist in Gl. (241) für potentialbestimmende positive Ionen $c_r > c_l$ bzw. $a_r > a_l$, für potentialbestimmende negative Ionen $c_r < c_l$ bzw. $a_r < a_l$; ebenso ist $P_r < P_l$ für Gase, die positive Ionen bilden, und $P_r > P_l$ für Gase, die negative Ionen bilden.

Allgemeines Gesetz für die Konzentrations- und Druckabhängigkeit der EMK einer stromliefernden chemischen Reaktion:

$$\nu_A A + \nu_B B + \cdots \rightleftharpoons \nu_E E + \nu_F F + \cdots$$

zwischen den Elektroden (r) und (l) [rechts und links, vgl. (238)] bei Ablauf der Reaktion in der Pfeilrichtung:

$$E = E_{hr} - E_{hl} = E_{0hr} - E_{0hl} - \frac{RT}{n_e \mathfrak{F}} \ln \frac{[E]^{\nu_E} \cdot [F]^{\nu_F} \ldots}{[A]^{\nu_A} \cdot [B]^{\nu_B} \ldots}, \tag{242}$$

$$E_0 = E_{0hr} - E_{0hl} = \frac{RT}{n_e \mathfrak{F}} \ln \{K\} \quad \text{[Standard-EMK der Zelle, vgl. (238 b)].} \tag{243}$$

Nimmt nur ein Elektrolyt an der Reaktion teil, der in $\nu_+ + \nu_- = \nu$ Ionen dissoziiert, so gilt mit $P = 1$ Atm (z.B. für die Reaktion $Zn + Cl_2 = Zn^{++} + 2\,Cl^-$):

$$E = E_0 - \frac{RT}{n_e \mathfrak{F}} \ln [a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}] = E_0 - \frac{\nu RT}{n_e \mathfrak{F}} \ln a_\pm \quad \text{vgl. Gl. (232)} \tag{243a}$$

[1]) Um eine Verwechslung mit $p_H = -\log[H^+]$ zu vermeiden, wird hier der Gasdruck mit P bezeichnet.

und mit $a_+ = f_+ \cdot c_+$, $a_- = f_- \cdot c_-$, $c_+ = \nu_+ \cdot c_{\text{mol}}$, $c_- = \nu_- \cdot c_{\text{mol}}$, $f_\pm^\nu = f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-}$
vgl. Gl. (230), (234a), (232)

$$E = E_0 - \frac{\nu R T}{n_e \mathfrak{F}} \ln \left[\left(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} \cdot c_{\text{mol}} \cdot f_\pm\right]. \tag{243b}$$

Zwei derartige Zellen gegeneinandergeschaltet, aber mit verschiedener Aktivität $a_{\pm 1}$ und $a_{\pm r}$) der Lösungen des gleichen Elektrolyten, ergeben eine Konzentrationskette mit zwei potentialbestimmenden Ionen (z.B. $Zn/ZnCl_2$, $a_{\pm 1}(Cl_2)/Pt/$ $ZnCl_2$, $a_{\pm r})/Zn/Pt$). Es gilt:

$$E = \frac{\nu R T}{n_e \mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\pm r}}{a_{\pm 1}} \tag{243c}$$

[A], [B], ..., [E], [F], ... sind die Konzentrationen, Aktivitäten, Molenbrüche oder Drucke der Ausgangs- und Endprodukte (Molekeln oder Ionen), je nach der Definition (Normierung [A], [B], [E], [F] = 1) der Standard-Bezugs-EMK $E_{0\text{hr}}$ und $E_{0\text{hl}}$, bzw. der Standard-EMK $E_0 = E_{0\text{hr}} - E_{0\text{hl}}$ und der Gleichgewichtskonstanten K (K_p, $K_{c(\text{Lsg})}$, K_a, K_x); vgl. Gl. (151), (154), (155), (190), (193), (194), (231). Die rechte Seite der Reaktionsgleichung kommt in den Zähler.

Aufteilung der Gesamt-EMK $E = E_{\text{hr}} - E_{\text{hl}}$ nach Gl. (238b) in die Bezugs-EMK der „Halbzellen" E_{hr} und E_{hl} (gegen die Standardwasserstoffelektrode ($p_{H_2} = 1$ Atm, Aktivität $a_{H^+} = 1$), Redoxelektroden;

Oxydierte Stufe + $H_2 \rightleftharpoons$ Reduzierte Stufe oder $Pt(H_2)/HCl$, oxydierte Stufe, reduzierte Stufe/Pt.

„Halbzelle": E_h; Reduzierte Stufe/Oxydierte Stufe + n_e Elektronen gegen Standard-H_2-Bezugs-Elektrode,

$$E_h = E_{0h} - \frac{R T}{n_e \mathfrak{F}} \ln \frac{\text{Produkt der Konzentrationen der reduzierten Stufe}}{\text{Produkt der Konzentrationen der oxydierten Stufe}}$$

oder

$$E_h = E_{0h} + \frac{R T}{n_e \mathfrak{F}} \ln \frac{\Pi\,[\text{Oxydierte Stufe}]}{\Pi\,[\text{Reduzierte Stufe}]}. \tag{244}$$

Hierzu gehören Metallelektroden, H_2- und andere Gaselektroden, Redox-Elektroden, Chinhydron-Elektrode, Amalgam-Elektroden.

Für die Wasserstoffelektrode (gegen die Standard-H_2-Bezugs-Elektrode):

$$2H^+ + 2\,\text{Elektronen} = H_2 \qquad (H_2/2H^+ + 2\,\text{Elektronen})$$

mit dem Gasdruck, bzw. der Fugazität P_{H_2} [Atm] und der Konzentration, bzw. der Aktivität $[H^+]$ (vgl. S. 112) gilt nach Gl. (244) oder auch nach Gl. (241):

$$E_h = +\frac{R T}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = +\frac{R T}{\mathfrak{F}} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{P_{H_2}}}. \tag{245}$$

Für 18°C und für 30°C wird:

$$E_h\,(18°) = -0{,}0578\,p_H - 0{,}0289 \log P_{H_2} = -0{,}0578\,p_H + 0{,}0289\,r_H, \tag{246}$$

$$E_h\,(30°) = -0{,}0601\,p_H - 0{,}0301 \log P_{H_2} = -0{,}0601\,p_H + 0{,}0301\,r_H, \tag{247}$$

wenn man $r_H = -\log P_{H_2}$ setzt, in Analogie zu $p_H = -\log\,[H^+]$ [vgl. Gl. (236)].

Demnach:

$$\left.\begin{aligned} r_H &= \frac{E_h + 0{,}0578\, p_H}{0{,}0289} \quad \text{bei } 18^\circ \text{ C}, \\ r_H &= \frac{E_h + 0{,}0601\, p_H}{0{,}0301} \quad \text{bei } 30^\circ \text{ C}. \end{aligned}\right\} \tag{248}$$

Für die Sauerstoffelektrode (gegen die Standard-H_2-Bezugs-Elektrode) gilt:

a) bei Messung der OH^--Konzentration: $4\,OH^-/O_2 + 2\,H_2O + 4$ Elektronen,

$$O_2 + 2\,H_2O + 4 \text{ Elektronen} = 4\,OH^-,$$

$$E_{h(O_2, OH^-)} = E_{0h(O_2, OH^-)} + \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln \frac{P_{O_2}}{[OH^-]^4} = E_{0h(O_2, OH^-)} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{[OH^-]}{\sqrt[4]{P_{O_2}}}, \tag{249}$$

$$E_{0h(O_2, OH^-)} = +0{,}401 \text{ bei Raumtemperatur.} \tag{250}$$

b) bei Messung der H^+-Konzentration: $2\,H_2O/O_2 + 4\,H^+ + 4$ Elektronen

$$O_2 + 4\,H^+ + 4 \text{ Elektronen} = 2\,H_2O,$$

$$E_{h(O_2, H^+)} = E_{0h(O_2, H^+)} + \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln P_{O_2} [H^+]^4, \tag{251}$$

$$E_{0h}\,(O_2, H^+) = +1{,}229 \text{ Volt bei Raumtemperatur.} \tag{252}$$

Bei 30° C:

$$\left.\begin{aligned} E_h\,(O_2, H^+) &= E_{0h}\,(O_2, H^+) + 0{,}0150 \log P_{O_2} - 0{,}0601\, p_H \\ &= +1{,}229 - 0{,}0150\, r_O - 0{,}0601\, p_H, \end{aligned}\right\} \tag{253}$$

wenn man $r_O = -\log P_{O_2}$ setzt. (254)

Hat eine Redox-Zelle die EMK $E_{h\,(Redox)}$, so ist sie äquivalent einer Wasserstoffelektrode Gl. (245), (246), (247) und einer Sauerstoffelektrode Gl. (251), (253) gleicher EMK. Somit gilt bei 30° C [durch Gleichsetzen von Gl. (247) und (253)] für gleiche EMK-Werte, also in der gleichen Lösung:

$$0{,}0301\, r_H = 1{,}229 - 0{,}0150\, r_O. \tag{255}$$

In Analogie zum Neutralpunkt von Säure-Base-Lösungen kann man als „Neutralpunkt" einer Redox-Zelle den Punkt definieren, bei dem der Sauerstoffdruck gleich dem Wasserstoffdruck ist, also bei $r_H = r_O$, oder nach Gl. (255): $0{,}0301\, r_H = 1{,}229 - 0{,}0150\, r_O$ bei 30° C.

Bei 30° C liegt somit der Neutralpunkt der Redox-Zelle bei

$$r_{H\,(Neutralpunkt)} = \frac{1{,}229}{0{,}0150 + 0{,}0301} = 27{,}3. \tag{256}$$

Das zugehörige p_H ist nach Gl. (248) und (256) bei 30° C:

$$p_{H\,(Neutralpunkt)} = 13{,}65 - \frac{E_{h\,(Redox)}}{0{,}0601}. \tag{257}$$

Elektroden 2. Art. Die Metallelektrode ist mit einem schwerlöslichen Salz des Metalls bedeckt. Die EMK ist durch die Konzentration des Anions bestimmt und mit dem Löslichkeitsprodukt auf die Standard-Bezugs-EMK E_{0h} der Metallelektrode zurückzuführen, und zwar am einfachsten, wie folgt:

$Ag + Cl^- = AgCl + 1$ Elektron; umgeschrieben, da AgCl im Gleichgewicht mit $Ag_0^+ + Cl_0^-$ steht (angedeutet durch den Index $_0$):

$Ag + Cl^- = Ag_0^+ + Cl_0^- + 1$ Elektron, als potentialbildende Elektrode gegen die Standard-Wasserstoffelektrode: red. Stufe/oxyd. Stufe + 1 Elektron.

Somit auf Gl. (244) zurückgeführt:

$$\left.\begin{aligned} E_h &= E_{0h(Ag/Ag^+)} + \frac{RT}{1\mathfrak{F}} \ln \frac{[Ag_0^+][Cl_0^-]}{[Cl^-]} \\ &= E_{0h(Ag/Ag^+)} + \frac{RT}{1\mathfrak{F}} \ln L + \frac{RT}{1\mathfrak{F}} \ln \frac{1}{[Cl^-]} \quad \text{mit } L = [Ag_0^+][Cl_0] = \text{Löslichkeitsprodukt; vgl. Gl. (229)} \\ &= E'_{0h(Ag)} - \frac{RT}{1\mathfrak{F}} \ln [Cl^-] \quad \text{mit } E'_{0h(Ag)} = E_{0h(Ag/Ag^+)} + \frac{RT}{1\mathfrak{F}} \ln L. \end{aligned}\right\} \quad (258)$$

Hierzu gehören: Kalomel-Elektrode, Antimon-Elektrode.

Satz von *Luther* für Metalle verschiedener Wertigkeitsstufen:

Metall/Me^{n+} $+\, n$ Elektronen: Standard-Bezugs-EMK $E_{0h(n)}$,

Metall/Me^{m+} $+\, m$ Elektronen: Standard-Bezugs-EMK $E_{0h(m)}$,

Me^{n+}/Me^{m+} $+\, m - n$ Elektronen: Standard-Bezugs-EMK $E_{0h(m,n)}$,

$$(m - n)\, E_{0h(m,n)} = m\, E_{0h(m)} - n\, E_{0h(n)}. \quad (259)$$

Diffusionspotential (Flüssigkeitspotential).

a) Gleicher Elektrolyt verschiedener Konzentration (1,1-wertig, 2,2-wertig):

c_r, c_l Konzentrationen (Aktivitäten a_+) um Elektrode (r) und (l), n_K und n_A Überführungszahlen des Kations und des Anions.

$$E = -\frac{n_K - n_A}{n_K + n_A} \frac{RT}{|z|\mathfrak{F}} \ln \frac{c_r}{c_l}. \quad (260)$$

Die konzentriertere Lösung lädt sich negativ auf, wenn das Kation dem Anion voraneilt; statt der Überführungszahlen können natürlich auch die Ionenbeweglichkeiten $\Lambda_{K(äq)}$, $\Lambda_{A(äq)}$ oder die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten u_K, u_A, vgl. Gl. (220), (222) und (223), eingesetzt werden.

b) Verschiedene Elektrolyte gleicher Konzentration (beide 1,1-wertig, 2,2-wertig):

$$E = -\frac{RT}{|z|\mathfrak{F}} \ln \frac{n_{K1} + n_{A2}}{n_{K2} + n_{A1}} \text{ (Näherungsgleichung).} \quad (260\text{a})$$

Membranpotential (*Donnan*-Potential).

Donnan-Gleichgewicht: In zwei Zellen (I, II), welche durch eine Membran getrennt sind, die für ein nur in einer Zelle (I) befindliches Ion (z.B. Kolloidion) undurchlässig, für die anderen Ionen durchlässig ist, stellt sich für jedes beliebig wählbare diffundierende Ionenpaar ein Gleichgewicht ein:

z.B. für NaCl

$$[Na_I^+][Cl_I^-] = [Na_{II}^+][Cl_{II}^-] \quad \text{oder} \quad \frac{[Na_{II}^+]}{[Na_I^+]} = \frac{[Cl_I^-]}{[Cl_{II}^-]} = r,$$

für $CaCl_2$:

$$[Ca_I^{++}][Cl_I^-]^2 = [Ca_{II}^{++}][Cl_{II}^-]^2 \quad \text{oder} \quad \frac{[Ca_{II}^{++}]^{1/2}}{[Ca_I^{++}]^{1/2}} = \frac{[Cl_I^-]}{[Cl_{II}^-]} = r,$$

$$\frac{\left[Kat_{i\,II}^{p_i+}\right]^{1/p_i}}{\left[Kat_{i\,I}^{p_i+}\right]^{1/p_i}} = \frac{\left[An_{i\,I}^{q_i-}\right]^{1/q_i}}{\left[An_{i\,II}^{q_i-}\right]^{1/q_i}} = r. \quad (261)$$

Membranpotential (*Donnan*-Potential):

$$E_{12} = \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln r: \tag{262}$$

p_i, bzw. q_i = Ladungszahl des beliebigen Kations $\mathrm{Kat}_i^{p_i+}$ bzw. des beliebigen Anions $\mathrm{An}_i^{q_i-}$; r = nach Gl. (261) berechenbare Konstante, z.B. im einfachen Fall:

a) Zelle I, ursprüngliche Konzentration von RCl c_1 (R^+ = Kolloidkation),
Zelle II, ursprüngliche Konzentration von NaCl c_2,

$$r = \frac{c_1 + c_2}{c_2}. \tag{263}$$

b) Zelle I, ursprüngliche Konzentration von NaR c_1 (R^- = Kolloidanion),
Zelle II, ursprüngliche Konzentration von NaCl c_2,

$$r = \frac{c_2}{c_1 + c_2}. \tag{264}$$

Das Phasengrenzpotential von I/II stimmt also mit dem Vorzeichen des Kolloidions in I überein.

Bei der Glaselektrode kommt der Potentialsprung durch einen Austausch von Na^+-Ionen des Glases gegen H^+-Ionen der Lösung auf beiden Seiten der Glasmembran zustande. Es gilt:

$$E_{\mathrm{Ph\,I/II}} = \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{[H^+_{II}]}{[H^+_I]}. \tag{265}$$

Diffusionsgesetze.

Erstes *Fick*sches Gesetz:

$$\mathrm{d}n = -Dq\frac{\partial c}{\partial x}\mathrm{d}t \text{ [vgl. auch Gl. (54), S. 27]} \tag{266}$$

(anzuwenden im stationären Zustand, d. h. bei Vorliegen eines zeitunabhängigen Konzentrationsgefälles);

D = Diffusionskoeffizient, (266a)

$D_{\mathrm{Ion}} = \frac{uRT}{z \cdot \mathfrak{F}} \left[\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{sec}}\right]$ (gilt, wenn die Diffusion eines Ions praktisch unbehindert vom entgegengesetzt geladenen Partner stattfinden kann, z.B. H^+ bei wenig HCl in viel KCl),

n = Substanzmenge in mol oder Äquivalent,

q = Querschnitt in cm^2,

$\frac{\partial c}{\partial x}$ = Konzentrationsgefälle (c in mol/cm^3 oder Äquivalent/cm^3),

t = Zeit in sec,

R = Gaskonstante = $8{,}31439 \frac{\mathrm{Joule}}{\mathrm{grad\ mol}}$,

u = absolute Wanderungsgeschwindigkeit im Feld von 1 Volt/cm $\left[\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}} \Big/ \frac{\mathrm{Volt}}{\mathrm{cm}}\right] = \frac{\Lambda_{(\mathrm{äq})}}{\mathfrak{F}}$, vgl. Gl. (222),

z = Ionenladungszahl,

$\mathfrak{F}$ = 1 Faraday = 96495,1 Coulomb/Grammäquivalent.

Zweites *Fick*sches Gesetz:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \tag{267}$$

(für den nichtstationären Zustand).

Stromstärke für Konzentrationspolarisation:

$$I = z\mathfrak{F}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = z\mathfrak{F}Dq\frac{c_0 - c_K}{\delta} = I_0\frac{c_0 - c_K}{c_0} \tag{268}$$

mit der Polarisationsspannung:

$$E_{pol} = \frac{RT}{z\mathfrak{F}}\ln\frac{c_0}{c_K}; \tag{269}$$

δ = Dicke der Grenzschicht der Polarisationselektrode,
c_K = Konzentration an der Polarisationselektrode (mol/cm³!),
c_0 = Konzentration in der Lösung (mol/cm³!),
I_0 = Grenzstromstärke bei $c_K \to 0$.

Eliminierung von c_K aus Gl. (268) und (269) ergibt die Stromspannungskurve der Polarisation mit der Grenzstromstärke I_0 bei $c_K \to 0$. (270)

*Aufgabe 148

Die elektromotorische Kraft E des galvanischen Elements $Ni/Ni(NO_3)_2$ (c_l = 0,005 mol/lit) // $AgNO_3$ (c_r = 0,1 mol/lit) /Ag/Ni ist bei 25°C zu berechnen. Der Aktivitätskoeffizient $f_{Ni^{++}}$ der Ni-Ionen ist 0,57, derjenige der Ag^+-Ionen $f_{Ag^+} = 0{,}717$ in den angegebenen Lösungen; das Diffusionspotential ist zu vernachlässigen. Standard-Bezugs-EMK von Ni/Ni^{++}: $E_{0hl} = -0{,}23$ Volt, von Ag/Ag^+: $E_{0hr} = +0{,}799$ Volt.

Lösung 148. Am einfachsten subtrahiert man die beiden Bezugs-EMK E_{hr} und E_{hl} nach Gl. (244) und (238b).

$$E = E_{0hr} + \frac{RT}{1\mathfrak{F}}\ln c_r f_{Ag^+} - \left(E_{0hl} + \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln c_l f_{Ni^{++}}\right). \tag{a}$$

Einsetzen der Zahlenwerte unter Berücksichtigung von Gl. (237) ergibt:

$$E = 0{,}799 + 0{,}0591\log(0{,}1\cdot 0{,}717) - (-0{,}23) - \frac{0{,}0591}{2}\log(0{,}005\cdot 0{,}57,$$

$\boldsymbol{E = +1{,}037}$ **Volt**, also wandert in der Zelle die positive Ladung freiwillig von links nach rechts; vgl. (238).

Bemerkung: Man kann die Kette auch als chemische Reaktion auffassen und nach Gl. (242) berechnen; z. B.:

$$Ni + 2Ag^+ \rightleftarrows 2Ag + Ni^{++}. \tag{b}$$

Schreibt man die Gleichung in dieser Form, so ist $n_e = 2$ und Ag^+ wird zu Ag reduziert; die Elektrode Ag^+/Ag ist also die ursprüng'ich oxydierte Stufe (Oxydationsmittel, Elektronenacceptor) und wird die Kathode der Zelle, ist also Elektrode (r). Man hat nach Gl. (242):

$$E = E_{0(Ag/Ag^+)} - E_{0(Ni/Ni^{++})} + \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln\frac{(a_{Ag^+})^2}{a_{Ni^{++}}} \tag{c}$$

$$= E_{0(Ag/Ag^+)} - E_{0(Ni/Ni^{++})} + \frac{RT}{1\mathfrak{F}}\ln(cf)_{Ag^+} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln(cf)_{Ni^{++}}. \tag{d}$$

(d) stimmt mit E in (a) überein. Es sei darauf hingewiesen (vgl. die einschlägigen Lehrbücher), daß Einzelionen-Aktivitäten thermodynamisch nicht definiert und ohne zusätzliche Annahmen nichtthermodynamischer Art nicht realisierbar sind. Man ersetzt sie bei ein-ein-wertigen Elektrolyten meist durch die mittlere Ionenaktivität $a_{\pm}$ des Elektrolyten in der betreffenden Lösung, vgl. Gl. (232); allgemein werden die Einzelionen-Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten nach Gl. (235) berechnet.

Es ist zweckmäßig, sich bei EMK-Berechnungen — neben der Rechnung — über die Vorzeichen der einzelnen Stufen und über die richtige Position der Konzentrationseinflüsse in Zähler und Nenner durch Veranschaulichung des elektrochemischen Vorgangs klar zu werden. Zum Beispiel in obigem Fall: Ag ist edler als Ni, also muß für die Standard-EMK $E_0 = E_{0\,h(Ag)} - E_{0\,h(Ni)}$ die Nickelelektrode negativ sein; Ni^{++}-Ionen haben die Tendenz, in Lösung zu gehen und zur Ag-Elektrode zu wandern, Ag^+-Ionen scheiden an der Ag-Elektrode Ag ab. Eine Erhöhung der Ni^{++}-Konzentration muß sich in einer vermehrten Tendenz äußern, Ni^{++} am Ni zu entladen unter +-Aufladung von Ni, wirkt demnach der ursprünglichen EMK entgegen, also muß in (a) $c_{Ni^{++}}$ im Nenner bzw. $\ln c_{Ni^{++}}$ im negativen Glied stehen; aus dem gleichen Grund muß c_{Ag^+} im Zähler stehen bzw. $\ln c_{Ag^+}$ mit dem positiven Vorzeichen in (a) eingehen, usw.

*Aufgabe 149

Die EMK der galvanischen Kette $Ag/AgNO_3$ ($c_l = 0{,}001$ mol/lit) // gesättigte NH_4NO_3-Lösung // $AgNO_3$ ($c_r = 0{,}01$ mol/lit)/Ag ist $E = 0{,}0572$ Volt bei 25° C. Der Aktivitätskoeffizient von Ag^+ (0,001 mol/lit) ist $f_{l(Ag^+)} = 0{,}965$. Das Diffusionspotential ist durch Zwischenschaltung von gesättigter NH_4NO_3-Lösung weitgehend ausgeschaltet. Man berechne den Aktivitätskoeffizienten $f_{r(Ag^+)}$ der Ag-Ionen in der konzentrierteren Lösung.

Lösung 149. Für diese reine Konzentrationskette gilt die Gl. (241). Man hat

$$E = \frac{R\,T}{z\,\mathfrak{F}} \ln \frac{c_r f_{r(Ag^+)}}{c_l f_{l(Ag^+)}}\,. \tag{a}$$

Einsetzen der Zahlenwerte mit Berücksichtigung von Gl. (237) und mit $z = +1$ (Ag^+ einwertig) ergibt:

$$0{,}0572 = 0{,}0591 \log \frac{0{,}01 \cdot f_{r(Ag^+)}}{0{,}001 \cdot 0{,}965}\,, \tag{b}$$

$$\boldsymbol{f_{r(Ag^+)} = 0{,}896.}$$

Bemerkung. Auch bei dieser Messung muß man die unsichere Realisierbarkeit der Einzelionen-Aktivitätskoeffizienten im Auge behalten; vgl. Bemerkung zu Aufgabe 148. Die Methode zur Verringerung des Diffusionspotentials durch Zwischenschaltung einer „Salzbrücke" aus gesättigter KCl- oder NH_4NO_3-Lösung wird in den einschlägigen Lehrbüchern behandelt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die genaue Rechnung zeigt, daß damit keineswegs eine vollständige Ausschaltung des Diffusionspotentials möglich ist. Die Berechnung von Diffusionspotentialen und Elektrodenpotentialen, einzeln, setzt die Kenntnis von Einzelionen-Aktivitätskoeffizienten voraus. Dagegen gehen in die Formeln von Konzentrationsketten mit Überführung (Summe von Elektroden- und Diffusionspotentialen) nur die thermodynamisch eindeutig definierten mittleren Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyts ein.

*Aufgabe 150

a) Es soll die Affinität $-\Delta G_0$ (in cal) der Reaktion $2\,Ag + Cl_2$ (1 Atm) $\rightleftharpoons 2\,AgCl_{fest}$ elektrochemisch bei 25° C bestimmt werden. Die Standard-Bezugs-EMK von $2\,Cl^-/Cl_2$: $E_{0\,hr} = 1{,}358$ Volt, von Ag/Ag^+: $E_{0\,hl} = 0{,}799$ Volt; die Löslichkeit von AgCl in H_2O ist bei 25° C $= 1{,}31 \cdot 10^{-5}$ mol/lit. b) Es soll zum Vergleich die Affinität thermodynamisch nach Gl. (182) berechnet werden.

Bildungsenthalpie $\Delta H^B_{0\,(\mathrm{AgCl})} = -30{,}15$ kcal/mol^{-1}, Standardentropien von AgCl: $S_{0\,(\mathrm{AgCl})} = 23{,}0$ Cl/mol, $S_{0\,(\mathrm{Ag})} = 10{,}20$ Cl/mol, $S_{0\,(\mathrm{Cl_2})} = 53{,}31$ Cl/mol.

Lösung 150. Die gewünschte Reaktion läßt sich reversibel elektrochemisch ausführen in einer Kette:

$$\mathrm{Ag/AgCl}\ (\mathrm{Ag_0^+},\ \mathrm{Cl_0^-};\ \text{gesättigte Lösung})/(\mathrm{Cl_2})\ \mathrm{Pt/Ag}$$

Nach Gl. (242): $n_e = 2$; Elektrode (r) ist die Cl_2-Elektrode. Aus den Angaben folgt für das Löslichkeitsprodukt [vgl. Gl. (229)] von AgCl: $L_{\mathrm{AgCl}} = (1{,}31 \cdot 10^{-5})^2 = 1{,}72 \cdot 10^{-10}\,(\mathrm{mol/lit})^2$.

Man hat:

a)
$$E = E_{0\mathrm{hr}} - E_{0\mathrm{hl}} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{([\mathrm{Ag_0^+}][\mathrm{Cl_0^-}])^2}{p_{\mathrm{Cl_2}}} \tag{a}$$

mit $p_{\mathrm{Cl_2}} = 1$ Atm und $[\mathrm{Ag_0^+}]\,[\mathrm{Cl_0^-}] = L_{\mathrm{AgCl}}$;

$$E = E_{0\mathrm{hr}} - E_{0\mathrm{hl}} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln L_{\mathrm{AgCl}} = 1{,}358 - 0{,}799 - 0{,}0591 \log (1{,}72 \cdot 10^{-10});$$
$$E = 1{,}136\ \text{Volt.} \tag{b}$$

Nach Gl. (238a) wird: $-\Delta G_0 = 2 \cdot 23055 \cdot 1{,}136 =$ **52,3 kcal/mol**.

b) Thermodynamisch wird nach Gl. (182):

$$-\Delta G_0 = -\Delta H_0 + T\Delta S_0 = 2 \cdot 30150 + 298\,(2 \cdot 23{,}0 - 53{,}31 - 2 \cdot 10{,}20)$$
$$= +\mathbf{52{,}05\ kcal/mol}.$$

*Aufgabe 151

Es soll die Affinität der Reaktion

$$4\,\mathrm{Ag} + \mathrm{O_2} = 2\,\mathrm{Ag_2O}$$

berechnet werden, a) bei 25°C, $p_{\mathrm{O_2}} = 1$ Atm, b) bei 35°C und $p_{\mathrm{O_2}} = 12$ Atm. Bei der geringen Temperaturdifferenz genügt es, hierfür den Temperaturkoeffizienten der Affinität bei 25°C nach der *Gibbs-Helmholtz*schen Gleichung (186a) zu ermitteln. Die molare Bildungsenthalpie ist $\Delta H^B_{0\,(\mathrm{Ag_2O})} = -6{,}95$ kcal/mol.

Man kennt die EMK der Knallgaskette $H_2/H_2O/O_2$, $E_{0\mathrm{h}(\mathrm{O_2/H_2})} = +1{,}229$ Volt und ebenso die EMK der Kette H_2/gesättigte Lösung von Ag_2O (AgOH)/Ag, $E_{0\mathrm{h}(\mathrm{Ag,\,AgOH})} = +1{,}18$ V.

Lösung 151. a) Die Reaktion $4\,\mathrm{Ag} + \mathrm{O_2} = 2\,\mathrm{Ag_2O}$ läßt sich zusammensetzen aus den Reaktionen

$$4\,\mathrm{Ag} + 2\,\mathrm{H_2O} = 2\,\mathrm{Ag_2O} + 2\,\mathrm{H_2} \tag{a}$$

und

$$2\,\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} = 2\,\mathrm{H_2O} \tag{b}$$

$$\text{Summe: } 4\,\mathrm{Ag} + \mathrm{O_2} = 2\,\mathrm{Ag_2O}. \tag{c}$$

Reaktion (b) ist die Reaktion der Knallgaskette; $n_e = 4$, $E_{0\mathrm{h}(\mathrm{O_2/H_2})} = +1{,}229$ Volt, Affinität nach Gl. (238a): $-\Delta G_{0\,(b)} = +4 \cdot 23055 \cdot (+1{,}229)$ cal/mol.

Reaktion (a) ist die Reaktion der angegebenen 2. Kette, aber in umgekehrter Richtung; denn das Vorzeichen der EMK, + 1,18 Volt, zeigt an [Gl. (238)], daß sich Ag bei der Reaktion positiv, H_2 negativ aufladen soll, d.h., in der Lösung werden Ag^+-Ionen zu Ag entladen, und H_2 geht als 2 H^+ in Lösung. Für die Reaktion (a) haben wir also $-E_{0\mathrm{h}(\mathrm{Ag,\,AgOH})} = -1{,}18$ Volt und $n_e = 4$ zu setzen; Affinität $-\Delta G_{0\,(a)} = +4 \cdot 23055 \cdot (-1{,}18)$ cal/mol.

Demnach wird für die Affinität der zusammengesetzten Reaktion (c):

$$-\Delta G_{0(c)} = -\Delta G_{0(a)} - \Delta G_{0(b)} = +4 \cdot 23055\,(1{,}229 - 1{,}18) = \mathbf{+4{,}51\ kcal/mol}. \quad \text{(d)}$$

b) Um die Druckabhängigkeit zu berücksichtigen, greift man zweckmäßigerweise auf Gl. (242) oder auch auf (190), (191) zurück. Man hat:

$$-\Delta G_{(c)} = -\Delta G_{0\,(c)} + RT \ln p_{O_2}/\text{Atm}. \quad \text{(e)}$$

Die Temperaturabhängigkeit gibt die *Gibbs-Helmholtz*sche Gleichung (186 a):

$$\frac{\partial(-\Delta G)}{\partial T} = \frac{-\Delta G + \Delta H}{T} = \frac{-\Delta G_{0(c)} + 2\Delta H^B_{0(Ag_2O)}}{T} + R \ln p_{O_2}/\text{Atm}\left(R = 1{,}987 \frac{\text{cal}}{\text{grad mol}}\right), \quad \text{(f)}$$

eingesetzt:

$$\frac{\partial(-\Delta G)}{\partial T} = \frac{+4510 - 2 \cdot 6950}{298} + 1{,}987 \cdot 2{,}303 \log 12 = -31{,}51 + 4{,}94 = -26{,}6\ \text{cal/(grad mol)}. \quad \text{(g)}$$

Demnach ergeben 10° Temperaturerhöhung (bis 35°C) — 266 cal/mol, (h)

also mit (d), (e) und (h) bei 35° C und 12 Atm [log 12 = 1,079]:

$$\boldsymbol{-\Delta G_{(c)}} = +4510 + 1{,}987 \cdot 2{,}303 \cdot 1{,}079 \cdot 298 - 266 = \mathbf{+5{,}72\ kcal/mol}.$$

Bemerkung: Man beachte die doppelte Auswirkung des Prinzips des kleinsten Zwanges: Temperatur- und Druckeffekt! Die Affinität steigt mit wachsendem O_2-Druck und fällt mit steigender Temperatur (exotherme Reaktion!).

*Aufgabe 152

Es sollen die in der obigen Aufgabe angegebenen Werte der EMK für die Knallgaskette $H_2/H_2O/O_2$, $E_{0h(O_2, H_2)} = +1{,}229$ Volt, und für die Kette H_2/AgOH, H_2O/Ag, $E_{0h(Ag, AgOH)} = +1{,}18$ Volt, rechnerisch nachgeprüft werden.

Die Standard-Bezugs-EMK $4\,OH^-/O_2 + 2\,H_2O$ ist $E_{0h(O_2/OH^-)} = +0{,}401$ Volt,
das Löslichkeitsprodukt des Wassers ist $k_{H_2O} = 1{,}1 \cdot 10^{-14}\,(\text{mol/lit})^2$,
die Standard-Bezugs-EMK Ag/Ag^+ ist $E_{0h(Ag/Ag^+)} = +0{,}799$ Volt,
das Löslichkeitsprodukt von AgOH ist $L_{AgOH} = 1{,}5 \cdot 10^{-8}\,(\text{mol/lit})^2$.

Die Prüfung erfolgt zweckmäßigerweise mit Hilfe von Gl. (242), (244) oder Gl. (258); alles bei 25°C.

Lösung 152. Die Knallgasreaktion lautet:

$$O_2 + 2\,H_2 = 2\,H_2O = (2\,H^+ + 2\,OH^-) \quad [H^+]\,[OH^-] = k_{H_2O}; \quad n_e = 2; \quad \text{(a)}$$

$$E = E_{0hr} - E_{0hl} + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{P_{O_2} P^2_{H_2}}{k^2_{H_2O}} = E_{0h(O_2/OH^-)} - 0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln k_{H_2O}; \quad \text{(b)}$$

da $P_{O_2} = P_{H_2} = 1$ Atm und $E_{0hl} = 0$ als Bezugspunkt der Standardwasserstoffelektrode ist. Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$\boldsymbol{E} = +0{,}401 - 0{,}0591 \log(1{,}1 \cdot 10^{-14}) = \mathbf{+1{,}226\ Volt}\ \text{statt} + 1{,}229\ \text{Volt}.$$

Die Reaktion für die zweite Kette lautet:

$$H_2 + 2\,AgOH = 2\,Ag + 2\,H_2O$$

oder

$$H_2 + (2\,Ag^+ + 2\,OH^-) = 2\,Ag + (2\,H^+ + 2\,OH^-); \quad \text{(c)}$$

mit $n_e = 2$, $[Ag^+]\,[OH^-] = L_{AgOH}$ und $[H^+]\,[OH^-] = k_{H_2O}$ folgt:

$$E = E_{0h(Ag/Ag^+)} - E_{0h(H_2/H^+)} + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{P_{H_2} L^2_{AgOH}}{k^2_{H_2O}} = E_{0h(Ag/Ag^+)} + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{L_{AgOH}}{k_{H_2O}}, \qquad \text{(d)}$$

da $P_{H_2} = 1$ Atm und $E_{0h(H_2/H^+)} = 0$ ist.

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$\boldsymbol{E} = +0{,}799 + 0{,}0591 \log \frac{1{,}5 \cdot 10^{-8}}{1{,}1 \cdot 10^{-14}} = \mathbf{+1{,}16\,Volt} \text{ statt } 1{,}18 \text{ Volt}.$$

*Aufgabe 153

Es soll die Bezugs-EMK einer Wasserstoffelektrode, die bekanntlich für $p_H = 0$ (Aktivität $a = 1$ mol/lit) und für $P_{H_2} = 1$ Atm: $E_{0h(H_2/H^+)} = 0$ ist (Standard-Wasserstoffelektrode), für $p_H = 2{,}04$ (*Veibel*sche Lösung: 0,01 n HCl + 0,09 n KCl), für $p_H = 4{,}62$ (Standardacetat: 0,1 n Essigsäure + 0,1 n Na-Acetat, d.h. 100 cm³ 1 n NaOH + 200 cm³ 1 n Essigsäure mit dest. Wasser auf 1000 cm³ aufgefüllt) und für den Neutralpunkt $p_H \approx 7$ bei 20° C berechnet werden.

Lösung 153. Für die Bezugs-EMK $\frac{1}{2} H_2/H^+ + 1$ Elektron gilt nach Gl. (244) und (245) mit Gl. (237):

$$E_{h(H_2)} = \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln [H^+] = -1{,}9840 \cdot 10^{-4}\, T p_H = -1{,}9840 \cdot 10^{-4} [293 + (\vartheta - 20)]\, p_H,$$
$$= -[0{,}0582 + 0{,}0002\,(\vartheta - 20)]\, p_H,$$
$$\vartheta = \text{Grad Celsius}.$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt bei 20° C
für

$p_H = 2{,}04$: $\boldsymbol{E_{h(H_2;\,2{,}04)}} = \mathbf{-118{,}5}$ **Millivolt**, für $p_H = 4{,}62$: $\boldsymbol{E_{h(H_2;\,4{,}62)}} = \mathbf{-268{,}4}$ **mV**

und für

$$p_H = 7: \boldsymbol{E_{h(H_2;\,7)}} = \mathbf{-406{,}8\,mV}.$$

*Aufgabe 154

Die 0,1 n-Kalomelelektrode Hg/Hg_2Cl_2 gesättigt in 0,1 n KCl hat bei 20° C die Bezugs-EMK $E_{h(0,1-Kal)} = +337{,}9$ Millivolt (mV). Wie groß ist die Bezugs-EMK der 1 n-Kalomelelektrode, wenn der Aktivitätskoeffizient von Cl^- in 0,1 n Lösung ($\approx f_\pm$ von 0,1 n KCl) $f_{Cl^-} = 0{,}771$ und von Cl^- in 1 n Lösung ($\approx f_\pm$ von 1 n KCl) $f_{Cl^-} = 0{,}606$ beträgt?

Lösung 154. Die Kalomelelektrode vermittelt den elektrochemischen Prozeß: $2\,Hg + 2\,Cl^- = Hg_2Cl_{2(fest)} + 2$ Elektronen, also nach Gl. (244):

$$E_{Kal} = E_{h(0,1-Kal)} + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{1}{[Cl^-]^2} = E_{h(0,1-Kal)} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln (f_{Cl^-} \cdot [Cl^-]). \qquad \text{(a)}$$

Schaltet man die 1 n-Kalomelelektrode [Elektrode (r)] gegen die 0,1 n-Kalomelelektrode [Elektrode (l), (Bezugselektrode!)] so hat man als Konzentrationskette

$$E_{h(1-Kal)} - E_{h(0,1-Kal)} = \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{0{,}771 \cdot 0{,}1}{0{,}606 \cdot 1}, \qquad \text{(b)}$$

oder

$$\boldsymbol{E_{h\,(1-Kal)}} = 0{,}3379 - 0{,}0582 \log \frac{0{,}606}{0{,}0771} = 0{,}3379 - 0{,}0520 = \mathbf{285{,}9\,mV.}$$

Bemerkung: Zwischen die „Halbzellen" wird im allgemeinen eine gesättigte KCl-Lösung (KCl-Brücke) geschaltet. Es wird noch die 3,5 n-Kalomelelektrode mit $E = 253{,}6$ mV und die Kalomelelektrode in gesättigter KCl-Lösung mit $E = 249{,}0$ mV bei 20 °C verwendet, beide hauptsächlich zur möglichst weitgehenden Ausschaltung des Diffusionspotentials; vgl. Bemerkung zu Aufgabe 149 und 163.

*Aufgabe 155

a) Aus der Bezugs-EMK der 0,1 n-Kalomelelektrode Hg/Hg_2Cl_2 gesättigt in 0,1 n KCl bei 25° C: $E_{h(0,1-Kal)} = +337{,}6$ mV, soll die Standard-Bezugs-EMK von Hg/Hg_2^{++} berechnet werden. Das Löslichkeitsprodukt von Kalomel Hg_2Cl_2 bei 25° C ist $L_{Hg_2Cl_2} = [Hg_2^{++}]\,[Cl^-]^2 = 1{,}43 \cdot 10^{-18}\,(\text{mol/lit})^3$ der Aktivitätskoeffizient von Cl^-, f_{Cl^-} ($\approx f_\pm$ von 0,1 n KCl) $= 0{,}771$.

b) Aus dem errechneten Wert von $E_{0h(Hg/Hg_2^{++})}$ und der Standard-Bezugs-EMK Hg/Hg^{++}, $E_{0h(Hg/Hg^{++})} = 0{,}854$ Volt, soll die Standard-Bezugs-EMK der Redox-Elektrode $Hg_2^{++}/2\,Hg^{++} + 2\,e^-$ (2 Elektronen) berechnet werden.

Lösung 155. a) Nach Gl. (244) gilt für $2\,Hg = Hg_2^{++} + 2\,e^-$:

$$E_h = E_{0h(Hg/Hg_2^{++})} + \frac{R\,T}{2\,\mathfrak{F}} \ln\,[Hg_2^{++}] \qquad \text{(a)}$$

und mit

$$L_{Hg_2Cl_2} = [Hg_2^{++}]\,[Cl^-]^2$$

$$E_h = E_{0h(Hg/Hg_2^{++})} + \frac{R\,T}{\mathfrak{F}} \ln \frac{\sqrt{L_{Hg_2Cl_2}}}{f_{Cl^-} \cdot [Cl^-]}\,. \qquad \text{(b)}$$

Für $[Cl^-] = 0{,}1$ mol/lit haben wir in E_h die Bezugs-EMK der 0,1 n-Kalomelelektrode; also

$$E_{h(0,1-Kal)} = E_{0h(Hg/Hg_2^{++})} + 0{,}0591 \log \frac{\sqrt{1{,}43 \cdot 10^{-18}}}{0{,}1 \cdot 0{,}771} = +\,0{,}3376 \text{ Volt}$$

oder

$$\boldsymbol{E_{0h(Hg/Hg_2^{++})}} = 0{,}3376 - 0{,}0591 \cdot (-\,7{,}810) = \mathbf{+\,0{,}799\ Volt.}$$

b) Nach Gl. (259) wird für $Hg/Hg^{++} + 2\,e^-$ mit $E_{0h(m)}$ und für $Hg\Big/\frac{1}{2}\,Hg_2^{++} + 1\,e^-$ mit $E_{0h(n)}$:

$$(2 - 1)\; E_{0h(Hg_2^{++})/Hg^{++}} = 2\,E_{0h(m)} - 1\,E_{0h(n)} \qquad \text{(c)}$$

oder

$$\boldsymbol{E_{0h(Hg_2^{++}/Hg^{++})}} = 2 \cdot 0{,}854 - 0{,}799 = \mathbf{0{,}909\ Volt.}$$

*Aufgabe 156

Aus der EMK der Kette:

Ag/AgBr (gesättigt) in 0,1 n KBr//gesättigte NH_4NO_3-Lsg.//0,1 n $AgNO_3$/Ag,

$$E = +\,0{,}593 \text{ Volt bei } 25°\,C,$$

soll das Löslichkeitsprodukt von AgBr, L_{AgBr}, berechnet werden. Der Aktivitätskoeffizient von Br^- in 0,1 n KBr ist f_{Br^-} ($\approx f_\pm$ von KBr) $= 0{,}777$, von Ag^+ in 0,1 n

$AgNO_3$ f_{Ag^+} ($\approx f^{\pm}_{AgNO_3}$) = 0,717. Die Zwischenschaltung von gesättigter NH_4NO_3-Lösung dient zur möglichst weitgehenden Ausschaltung des Diffusionspotentials; vgl. Bemerkung zu Aufgabe 149 und 163.

Lösung 156. Die Konzentrationskette ergibt nach Gl. (241) und (258):

$$E = \frac{RT}{1\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{r(Ag^+)}}{a_{l(Ag^+)}} = \frac{RT}{1\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{r(Ag^+)}\, a_{l(Br^-)}}{L_{AgBr}}, \tag{a}$$

mit

$$L_{AgBr} = a_{l(Ag^+)}\, a_{l(Br^-)}.$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$0{,}593 = 0{,}0591\,[\log\,(0{,}1 \cdot 0{,}777 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}717) - \log\{L_{AgBr}\}]\,,$$

$$\log\{L_{AgBr}\} = -10{,}022 + 0{,}746 - 3 = 0{,}724 - 13,$$

$$\boldsymbol{L_{AgBr} = 5{,}3 \cdot 10^{-13}\,(\mathrm{mol/lit})^2}.$$

*Aufgabe 157

Es soll die EMK der Chlorknallgaskette bei 25° C a) mit 1 n HCl und einem Partialdruck der Gase H_2 und Cl_2 von je 1 Atm, b) mit 0,1 n HCl und einem Partialdruck der Gase von je 0,1 Atm berechnet werden. Der mittlere Aktivitätskoeffizient für 1 n HCl ist $f^{\pm}_{HCl} = 0{,}8090$ und für 0,1 n HCl $f^{\pm}_{HCl} = 0{,}7964$. Die Standard-Bezugs-EMK der Cl^-/Cl_2-Elektrode ist $E_{0\,h\,(Cl^-/Cl_2)} = +1{,}358$ Volt.

Lösung 157. Für die Reaktion $Cl_2 + H_2 = 2H^+ + 2Cl^-$ ist $n_e = 2$ und die Kette ist $Pt(H_2)/HCl/(Cl_2)Pt$. Nach Gl. (242) wird:

$$E = E_{h\,0\,(Cl^-/Cl_2)} - 0 + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{p_{Cl_2}\, p_{H_2}}{[Cl^-]^2\,[H^+]^2 \left(f^{\pm}_{HCl}\right)^4}$$

a) $$\boldsymbol{E} = +1{,}358 + 0{,}0591 \log \frac{1}{0{,}8090^2} = +1{,}358 + 0{,}0109 = \boldsymbol{+1{,}369\,\mathrm{Volt}}.$$

b) $$\boldsymbol{E} = +1{,}358 + 0{,}0591 \log \frac{0{,}1}{0{,}01 \cdot 0{,}7964^2} = +1{,}358 + 0{,}0708 = \boldsymbol{+1{,}429\,\mathrm{Volt}}.$$

*Aufgabe 158

Man soll die Standard-Bezugs-EMK E_{0h} bei 25° C a) von Aluminium $Al/Al^{+++} + 3e^-$ (3 Elektronen), b) von Fluor $F^-\Big/\frac{1}{2}F_2 + 1e^-$ (1 Elektron) aus thermischen Daten berechnen. Die Standardentropie von Al ist $S_{0\,(Al)} = 6{,}75$ Cl/mol, von Al^{+++}_{aq} $S_{0\,(Al^{+++}_{aq})} = -76$ Cl/mol[1]), die Bildungsenthalpie $\Delta H^B_{(Al^{+++}_{aq})} = -126{,}3$ kcal/mol. Die Standardentropie von F_2 ist $S_{0\,(F_2)} = 47{,}99$ Cl/mol, von F^-_{aq} $S_{0\,(F^-_{aq})} = -2{,}3$ Cl/mol, die Bildungsenthalpie $\Delta H^B_{(F^-_{aq})} = -78{,}2$ kcal/mol. Die Standardentropie von H_2 ist $S_{0\,(H_2)} = 31{,}23$ Cl/mol.

Lösung 158. Nach Gl. (238a), (186a) und (196) hat man:

$$E = \frac{-\Delta G}{n_e \cdot 23055} = \frac{T\Delta S - \Delta H}{n_e \cdot 23055}\,[\mathrm{Volt}], \tag{a}$$

---

[1]) Vgl. die Bemerkung auf S. 193.

also

$$E_0 = \frac{298\,\Delta S_0 - \Delta H_0}{n_e \cdot 23055}\,[\text{Volt}], \tag{b}$$

mit

$$\Delta S_0 = \Delta \sum \nu_i S_{0\,298}; \text{ vgl. Gl. (196)}.$$

Im Falle des Al handelt es sich um die Reaktion

$$Al^{+++}_{aq} + \frac{3}{2} H_2 = Al + 3\,H^+_{aq}, \quad n_e = 3.$$

Im Fall des Fluor handelt es sich um die Reaktion

$$\frac{1}{2} F_2 + \frac{1}{2} H_2 = F^-_{aq} + H^+_{aq}, \quad n_e = 1.$$

a)

$$\Delta S_0 = 6{,}75 - (-76) - \frac{3}{2}\,31{,}23 = 35{,}90 \text{ Cl/mol},$$

$$\Delta H_0 = -(-126300) \text{ cal/mol} = +126300 \text{ cal/mol};$$

also

$$\boldsymbol{E_{0h(Al/Al^{+++})}} = \frac{298 \cdot 35{,}90 - 126300}{3 \cdot 23055} = \mathbf{-1{,}67\,Volt}.$$

b)

$$\Delta S_0 = -2{,}3 - \frac{1}{2}\,47{,}99 - \frac{1}{2}\,31{,}23 = -41{,}91 \text{ Cl/mol},$$

$$\Delta H_0 = -78200 \text{ cal/mol};$$

also

$$\boldsymbol{E_{0h(F^-/F_2)}} = \frac{298 \cdot (-41{,}91) - (-78200)}{1 \cdot 23055} = \mathbf{+2{,}85\,Volt}.$$

Bemerkung. Im Fall des Al geht also die Reaktion von rechts nach links, im Fall des F_2 von links nach rechts; vgl. (238).

*Aufgabe 159

Eine Lösung von $FeCl_3$ in Wasser ($c_0 = 0{,}001$ mol/lit) wird bei 25°C mit Quecksilber und festem Kalomel, Hg_2Cl_2, geschüttelt, wodurch Fe^{+++} bis zur Einstellung eines Gleichgewichts zu Fe^{++} reduziert wird. Wie groß ist das Verhältnis $\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = x$ nach Einstellung des Gleichgewichts, wenn die Standard-Bezugs-EMK der Redox-Elektrode Fe^{++}/Fe^{+++} $E_{0hr} = +0{,}772$ Volt und die Standard-Bezugs-EMK der 1 n-Kalomel-Elektrode $E_{0hl} = +0{,}2847$ Volt bei 25°C beträgt? Die Aktivitätskoeffizienten können hier unberücksichtigt bleiben.

Lösung 159. Die Reduktionsreaktion geht nach folgender Gleichung:

$$Hg + Fe^{+++} + Cl^- = \frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + Fe^{++}, \quad n_e = 1; \tag{a}$$

die Kette ist: $Pt/Hg/[Hg_2Cl_2]Cl^-//Fe^{+++}, Fe^{++}/Pt$.
Somit ergibt Gl. (242) für das Gleichgewicht:

$$\left.\begin{aligned} E = 0 &= E_{0hr} - E_{0hl} + \frac{RT}{1\,\mathfrak{F}} \ln \frac{[Fe^{+++}]\,[Cl^-]}{[Fe^{++}]} \Big/ \text{mol lit}^{-1} \\ &= 0{,}772 - 0{,}2847 + 0{,}0591 \log \frac{[Fe^{+++}]\,[Cl^-]}{[Fe^{++}]} \Big/ \text{mol lit}^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{b}$$

Umformung ergibt:

$$\frac{[Fe^{+++}]\,[Cl^-]}{[Fe^{++}]} = e^{\frac{\mathfrak{F}(E_{0\,h\,r} - E_{0\,h\,l})}{RT}} = 10^{-\frac{0{,}487}{0{,}0591}} = 5{,}752 \cdot 10^{-9}\,\text{mol lit}^{-1}. \qquad (c)$$

Aus Gleichung (a) ersieht man für die Konzentrationen:

$[Fe^{++}] = c_0 - [Fe^{+++}]$ (Für jedes entstandene Fe^{++} verschwinden $1\,Fe^{+++}$ und $1\,Cl^-$)

$$[Cl^-] = 3\,c_0 - [Fe^{++}] = 3\,c_0 - (c_0 - [Fe^{+++}]) = 2\,c_0 + [Fe^{+++}];$$

$$x = \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{[Fe^{+++}]}{c_0 - [Fe^{+++}]}, \quad [Fe^{+++}] = c_0\,\frac{x}{x+1}, \qquad (d)$$

$$[Cl^-] = 2\,c_0 + c_0\,\frac{x}{x+1} = c_0\,\frac{(3\,x+2)}{x+1}. \qquad (e)$$

Setzt man die Ausdrücke von (d) und (e) in (c) ein, so wird aus (c):

$$\left.\begin{aligned} \frac{x\,(3\,x+2)\,c_0}{x+1} = 5{,}752 \cdot 10^{-9} \quad \text{bzw.} \quad \frac{x\,(3\,x+2)}{x+1} &= \frac{5{,}752 \cdot 10^{-9}}{c_0} \\ &= \frac{5{,}752 \cdot 10^{-9}}{0{,}001} = 5{,}752 \cdot 10^{-6} = C. \end{aligned}\right\} \qquad (f)$$

(f) führt umgeformt auf eine quadratische Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} 3\,x^2 + (2 - C)\,x - C &= 0, \\ x &= \frac{-(2 - C) + \sqrt{(2 - C)^2 + 12\,C}}{6}. \end{aligned}\right\} \qquad (g)$$

Da x in unserem speziellen Fall ($C \ll 1$) offenbar sehr klein ist, kann man das Glied mit x^2 in (g) vernachlässigen, ebenso C gegen 2 und hat:

$$x \approx \frac{C}{2} = 2{,}876 \cdot 10^{-6} = \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}, \qquad (h)$$

d.h. unter den gegebenen Bedingungen wird praktisch alles Fe^{+++} zu Fe^{++} reduziert.

Bemerkung: Muß man in analogen Beispielen die Aktivitätskoeffizienten berücksichtigen, so rechnet man zweckmäßigerweise zuerst wie oben mit den Konzentrationen die erste Näherung aus, setzt dann dem Resultat entsprechend die Aktivitätskoeffizienten in den ursprünglichen Ansatz ein und wiederholt die Berechnung mit den neuen Zahlenwerten (2. Näherung). Weicht das Resultat sehr stark von der 1. Näherung ab, so muß man mit entsprechenden neuen Aktivitätskoeffizienten gegebenenfalls die Rechnung nochmals wiederholen (3. Näherung).

*Aufgabe 160

Die Standard-Bezugs-EMK Cu/Cu^{++} ist $E_{0\,h\,(Cu/Cu^{++})} = +0{,}345$ Volt. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $Cu + Cu^{++} = 2\,Cu^+$ ist $K = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$ mol/lit. Hieraus sollen die Standard-Bezugs-EMK Cu/Cu^+ und die Standard-Bezugs-EMK der Redox-Elektrode Cu^+/Cu^{++} berechnet werden. Weiterhin soll die Bezugs-EMK einer Cu-Elektrode in 0,1 n HCl-Lösung, die mit CuCl gesättigt ist, und einer Cu-Elektrode in 0,1 n HBr-Lösung, die mit CuBr gesättigt ist, bestimmt werden. Der Aktivitätskoeffizient von Cl^- in 0,1 n HCl ist $f_{Cl^-} = 0{,}7964$ $\left(\approx f^{\pm}_{HCl}\right)$, von Br^- in 0,1 n HBr $f_{Br^-} = 0{,}81$ $\left(\approx f^{\pm}_{HBr}\right)$. Das Löslichkeitsprodukt von CuCl: $L_{CuCl} = 1{,}02 \cdot 10^{-6}\,(\text{mol/lit})^2$, von CuBr: $L_{CuBr} = 4{,}15 \cdot 10^{-8}\,(\text{mol/lit})^2$. Alle Daten für 25°C.

Lösung 160. In der Reaktion $Cu + Cu^{++} = 2\,Cu^{+}$ ist $n_e = 2$ und die Kette: $Cu/Cu^{+}//Cu^{++}/Cu$; vgl. (238). Somit gilt nach Gl. (243):

$$E_{0\,h\,(Cu/Cu^{++})} - E_{0\,h\,(Cu/Cu^{+})} = \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \{K\}, \quad K = \frac{[Cu^{+}]^2}{[Cu^{++}]}. \tag{a}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$\boldsymbol{E_{0\,h\,(Cu/Cu^{+})}} = +0{,}345 - \frac{0{,}0591}{2} \log (1{,}2 \cdot 10^{-6}) = +0{,}345 + 0{,}175 = \mathbf{+0{,}52\ Volt}.$$

Die Standard-Bezugs-EMK der Redox-Elektrode Cu^{+}/Cu^{++} ist nach Gl. (259)

$$(2-1)\, E_{0\,h\,(Cu^{+}/Cu^{++})} = 2\,E_{0\,h\,(Cu/Cu^{++})} - 1\,E_{0\,h\,(Cu/Cu^{+})}, \tag{b}$$

$$\text{also } \boldsymbol{E_{0\,h\,(Cu^{+}/Cu^{++})}} = 2 \cdot 0{,}345 - 0{,}52 = \mathbf{+0{,}17\ Volt}.$$

Die Bezugs-EMK einer Cu/Cu^{+}-Elektrode ist nach Gl. (244) allgemein:

$$E_h = E_{0\,h\,(Cu/Cu^{+})} + 0{,}0591 \log a_{Cu^{+}}. \tag{c}$$

(c) gibt in Verbindung mit den Löslichkeitsprodukten

$$L_{CuCl} = a_{Cu^{+}}\, a_{Cl^{-}} \quad \text{und} \quad L_{CuBr} = a_{Cu^{+}}\, a_{Br^{-}},$$

$$E_h = E_{0\,h\,(Cu/Cu^{+})} + 0{,}0591 \log \frac{L_{CuCl}}{a_{Cl^{-}}}, \tag{d}$$

bzw.

$$E_h = E_{0\,h\,(Cu/Cu^{+})} + 0{,}0591 \log \frac{L_{CuBr}}{a_{Br^{-}}}. \tag{e}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt
für die HCl-Lösung:

$$\boldsymbol{E_h} = +0{,}52 + 0{,}0591 \log \frac{1{,}02 \cdot 10^{-6}}{0{,}7964 \cdot 0{,}1} = \mathbf{+0{,}231\ Volt},$$

für die HBr-Lösung:

$$\boldsymbol{E_h} = +0{,}52 + 0{,}0591 \log \frac{4{,}15 \cdot 10^{-8}}{0{,}81 \cdot 0{,}1} = \mathbf{+0{,}148\ Volt}.$$

*Aufgabe 161

Es soll die EMK der Kette

Cadmiumamalgam (c_l)/0,1 n $CdSO_4$-Lösung/Cadmiumamalgam (c_r)

bei 18°C berechnet werden; $c_l = 0{,}03$ g Cd in 150 g Hg, $c_r = 0{,}11$ g Cd in 150 g Hg. Wie ist die Zusammensetzung der beiden Amalgame und die EMK nach einer Stromlieferung von 40 Coulomb? Wieviel Coulomb vermag die Kette insgesamt zu liefern?

Lösung 161. Eine Amalgamelektrode Cd (c)/Cd^{++} (c') + $2e^{-}$ hat nach Gl. (244) die Bezugs-EMK:

$$E_h = E_{0\,h\,(Am)} + \frac{RT}{n_e \mathfrak{F}} \ln \frac{c'}{c}, \quad n_e = 2; \tag{a}$$

also gilt für die Amalgamkette:

$$E = E_{0\,hr(Am)} - E_{0\,hl(Am)} + \frac{RT}{n_e \mathfrak{F}}\left(\ln\frac{c'_l}{c_r} - \ln\frac{c'_l}{c_l}\right) \tag{b}$$

und mit

$$E_{0\,hr(Am)} = E_{0\,hl(Am)} \quad \text{und} \quad c'_r = c'_l$$

$$E = \frac{RT}{n_e \mathfrak{F}} \ln\frac{c_l}{c_r}. \tag{c}$$

Nach Gl. (226) gilt $I\,t = Q = n\,n_e\,\mathfrak{F}$, Q = Elektrizitätsmenge in Coulomb;

$$n = \frac{Q}{n_e \mathfrak{F}} = \frac{G}{M}, \quad \frac{G}{M} = n = \text{die durch die Elektrizitätsmenge } Q \text{ umgesetzte oder überführte Molmenge.} \tag{d}$$

Mit den Formeln (c) und (d) ergibt sich unter den Versuchbedingungen (Atomgewicht $M_{(Cd)} = 112{,}41$):

$$\boldsymbol{E} = \frac{0{,}0578}{2}\log\frac{0{,}03}{0{,}11} = -\frac{0{,}0578\cdot 0{,}564}{2} = \mathbf{-16{,}3\,mV.}$$

Nach (d):

$$G = \frac{M\cdot Q}{n_e\cdot\mathfrak{F}} = \frac{112{,}41\cdot 40}{2\cdot 96493} = 0{,}0233\text{ g}$$

für die nach Stromdurchgang von 40 Coulomb überführte Cd-Menge. Somit sind schließlich noch $0{,}11 - 0{,}0233 =$ **0,0867 g Cd** in der Amalgamelektrode (r) und $0{,}03 + 0{,}0233 =$ **0,0533 g Cd** in der Amalgamelektrode (l) vorhanden. Die EMK ist danach:

$$\boldsymbol{E} = -\frac{0{,}0578}{2}\log\frac{0{,}0867}{0{,}0533} = \mathbf{-6{,}1\,mV.}$$

Gleichgewicht ist erreicht, wenn auf beiden Seiten die Cd-Konzentrationen gleich geworden sind, also $c_e = \frac{0{,}11 + 0{,}03}{2} = 0{,}07$ g Cd. Für diese Einstellung müssen $0{,}11 - 0{,}07 = 0{,}04$ g Cd überführt werden; das bedeutet nach (d), daß

$$\boldsymbol{Q} = \frac{G\,n_e\mathfrak{F}}{M} = \frac{0{,}04\cdot 2\cdot 96495}{112{,}41} = \mathbf{68{,}6\ Coulomb}$$

Strom im ganzen von der Kette geliefert werden können.

Bemerkung. Das negative Vorzeichen der EMK E zeigt an, daß innerhalb der Zelle die positiven Ladungen, also die Cd^{++}-Ionen, von rechts nach links transportiert werden; vgl. (238). Eine Veranschaulichung des elektrochemischen Vorgangs im Sinne der Bemerkung zu Aufgabe 148 läßt das klar erkennen: Das Amalgam der rechten Seite ist an Cd reicher und hat die Tendenz, sich zu verdünnen; das ist nur durch Abgabe von Cd^{++}-Ionen in den Elektrolyten, also von rechts nach links möglich.

*Aufgabe 162

Als Bezugs-EMK einer Pt, Tl^{+}/Tl^{+++} Redox-Elektrode bei 25°C wurde E_h = 1,140 Volt gefunden. Das Diffusionspotential war ausgeschaltet. Bei der Versuchsanordnung tauchte ein Platinblech in eine Lösung, die 0,0337 mol $Tl(NO_3)_3$, 0,0216 mol $TlNO_3$ und 0,42 mol HNO_3 [zur Vermeidung der Hydrolyse von $Tl(NO_3)_3$]

pro lit enthielt. Es soll die Standard-Bezugs-EMK $E_{0\,h(Tl^+/Tl^{+++})}$ berechnet werden. Die Aktivitätskoeffizienten von Tl^{+++} und von Tl^+ sind nach der *Debye-Hückel*-Gleichung (235) zu berechnen. Der Ionenradius von Tl^{+++} ist $r_{Tl^{+++}} = 1{,}05 \cdot 10^{-8}$ cm, von Tl^+ $r_{Tl^+} = 1{,}49 \cdot 10^{-8}$ cm.

Lösung 162. Nach Gl. (244) gilt für die Redox-Bezugs-EMK $Tl^+/Tl^{+++} + 2e^-$:

$$E_h = E_{0\,h(Tl^+/Tl^{+++})} + \frac{R\,T}{2\,\mathfrak{F}} \ln \frac{c_{Tl^{+++}} f_{Tl^{+++}}}{c_{Tl^+} f_{Tl^+}}. \quad \text{(a)}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$E_{0\,h(Tl^+/Tl^{+++})} = 1{,}140 - \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{0{,}0337}{0{,}0216} + \frac{0{,}0591}{2} [(-\log f_{Tl^{+++}}) - (-\log f_{Tl^+})]. \quad \text{(b)}$$

Nach Gl. (235) wird

$$\left.\begin{aligned} &(-\log f_{Tl^{+++}}) - (-\log f_{Tl^+}) \\ &= 0{,}5091 \cdot 0{,}802 \left(\frac{3^2}{1 + 0{,}329 \cdot 1{,}05 \cdot 0{,}802} - \frac{1}{1 + 0{,}329 \cdot 1{,}49 \cdot 0{,}802} \right), \end{aligned}\right\} \quad \text{(c)}$$

worin sich die Ionenstärke J nach Gl. (234) aus den folgenden Konzentrationen errechnet:

$$\begin{aligned} [Tl^{+++}] &= 0{,}0337 \text{ mol/lit}, \\ [Tl^+] &= 0{,}0216 \text{ mol/lit}, \\ [H^+] &= 0{,}42 \text{ mol/lit}, \\ [NO_3^-] &= 3 \cdot 0{,}0337 + 0{,}0216 + 0{,}42 = 0{,}5427 \text{ mol/lit}; \\ \text{also } J &= \tfrac{1}{2}(3^2 \cdot 0{,}0337 + 0{,}0216 + 0{,}42 + 0{,}5427) = 0{,}6438, \\ \sqrt{J} &= 0{,}802. \end{aligned} \quad \text{(d)}$$

Ausrechnung ergibt für (c): + 2,59. Setzt man in (b) ein, so erhält man:

$$\boldsymbol{E_{0\,h(Tl^+/Tl^{+++})}} = 1{,}140 - 0{,}0057 + 0{,}0765 = \mathbf{+1{,}211\ Volt.}$$

*Aufgabe 163

Es soll das p_H einer Lösung bei 20°C bestimmt werden, die als Versuchselektrode (rechts!) eine Wasserstoffelektrode unter Atmosphärendruck enthält und gegen eine gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode ($E_{hl} = 249{,}0$ mV bei 20°C) geschaltet ist. Als EMK der Lösung wurde $E = -626$ mV gemessen.

Lösung 163. Nach Gl. (245) gilt für die Bezugs-EMK einer H_2-Elektrode $H_2/2H^+ + 2e^-$: $E_{hr} = \frac{R\,T}{\mathfrak{F}} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{P_{H_2}}}$, also für $P_{H_2} = 1$ Atm und gegen die Kalomelelektrode geschaltet:

$$E = E_{hr} - E_{hl} = 1{,}9840 \cdot 10^{-4}\, T \log [H^+] - E_{hl(Kal,\vartheta)}; \quad \text{(a)}$$

mit $p_H = -\log [H^+]$ wird daraus:

$$p_H = \frac{-E - E_{hl(Kal,\vartheta)}}{1{,}9840 \cdot 10^{-4}\, T} = \frac{-E - E_{hl(Kal,\vartheta)}}{1{,}9840 \cdot 10^{-4} [293{,}16 + (\vartheta - 20)]} = \frac{-E - E_{hl(Kal,\vartheta)}}{0{,}0582 + 0{,}0002\,(\vartheta - 20)}, \quad \text{(b)}$$

wenn ϑ die Versuchstemperatur in Grad Celsius und E_{hl} die Bezugs-EMK der Bezugselektrode gegen die Standard-H_2-Elektrode bei der Versuchstemperatur (aus Tabellen zu entnehmen) darstellt.

Speziell in unserem Fall wird:

$$p_{\mathrm{H}} = \frac{-(-0{,}626) - 0{,}249}{0{,}0582} = \frac{0{,}377}{0{,}0582} = \mathbf{6{,}48}.$$

Bemerkung. Für eine exakte Bestimmung des p_{H} ist entsprechend seiner Definition [Gl. (236)] die Kenntnis der Einzelionen-Aktivität des H_3O^+-Ions in der betreffenden Lösung nötig. Aus den Bemerkungen zu Aufgabe 148 und 150 geht hervor, daß Einzelionenaktivitäten nur durch Messungen von Konzentrationsketten mit Überführung (mittlere Ionenaktivitäten) und überdies nur im Bereich der Gültigkeit des *Debye-Hückel*schen Grenzgesetzes ermittelt werden können. Die praktische p_{H}-Messung muß aber meist in Mischlösungen ausgeführt werden, deren Zusammensetzung oft gar nicht bekannt ist. Die auftretenden Diffusionspotentiale versucht man zwar, wie schon erwähnt, möglichst zu verringern, und man vernachlässigt weitgehend deren Konzentrationsabhängigkeit. Die resultierende „konventionelle p_{H}-Skala" ist daher unexakt und für hohe Genauigkeitsansprüche unbrauchbar. Die abgeschätzten Korrekturen für die Diffusionspotentiale sind in den Tabellenwerten für die EMK der Bezugselektroden E_{hl} (Kalomelelektroden, Silber-Silberchlorid-Elektroden) enthalten. Näheres findet man in den einschlägigen Lehrbüchern.

*Aufgabe 164

Mit einer Chinhydron-Versuchselektrode wurde zur p_{H}-Messung in einer Harnprobe die EMK gegen eine gesätt. Kalomel-Bezugselektrode $E_{\mathrm{hl}} = 249{,}0$ mV bei 20°C bestimmt. Es wurde gefunden $E = +0{,}1087$ mV.

Wie groß ist das p_{H} im Harn?

Bei der Chinhydronelektrode ist die Reaktion:

$$\text{Chinon } C_6H_4O_2 + H_2 = \text{Hydrochinon } C_6H_4(OH)_2$$

in die Elektrodenreaktion: Chinon $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- = C_6H_4(OH)_2$[1]) der Chinhydronelektrode (Hydrochinon/Chinon $+ 2H^+ + 2e^-$) und in die Elektrodenreaktion der Standardwasserstoffelektrode ($H_2/2H^+ + 2e^-$) aufgespalten, wobei als Bodenkörper Chinhydron (Chinon : Hydrochinon = 1 : 1) vorhanden ist. Die Bezugs-EMK der Chinhydronelektrode gegen die Wasserstoffelektrode von gleichem p_{H} ist $E_{0\mathrm{h(Ch)}} = +702{,}7$ mV bei 20°C.

Lösung 164. Nach Gl. (244), der Gleichung für die Bezugs-EMK einer Redox-Elektrode gilt hier:

$$E_{\mathrm{hr}} = E_{0\mathrm{h(Ch)}} + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{[\text{Chinon}]\,[H^+]^2}{[\text{Hydrochinon}]}, \tag{a}$$

also unter den gegebenen Bedingungen:

$$E_{\mathrm{hr}} = +0{,}7027 - 0{,}0582\, p_{\mathrm{H}}, \qquad \text{(b)}^{1)}$$

$$E = +0{,}7027 - E_{\mathrm{hl(Kal)}} - 0{,}0582\, p_{\mathrm{H}}, \tag{c}$$

$$p_{\mathrm{H}} = \frac{-E + 0{,}7027 - E_{\mathrm{hl(Kal)}}}{0{,}0582} = \frac{-E + 0{,}4537}{0{,}0582} \tag{d}$$

mit $E_{\mathrm{hl(Kal)}} = 0{,}2490$ Volt bei 20°C.

Eingesetzt:

$$p_{\mathrm{H}} = \frac{-0{,}1087 + 0{,}4537}{0{,}0582} = \mathbf{5{,}93}.$$

---

[1]) Vgl. hierzu Bemerkung zu Aufgabe 167.

Aufgabe 165

Zur Bestimmung des p_H in einem Muskel wurde die EMK mit einer Glaselektrode bei 20° C gemessen. Die Glaselektrode war, wie üblich, mit AgCl + 0,1 n HCl gefüllt mit Ag-Abführung und gegen eine gesättigte Kalomel-Bezugselektrode ($E_{hl} = +249{,}0$ mV) geschaltet. Die Bezugs-EMK einer derartigen Glaselektrode gegenüber einer H_2-Elektrode von gleichem p_H ist $E_{0h(Gl)} = +349$ mV. In dieser Versuchsanordnung wurde eine EMK von $E = -322{,}5$ mV gemessen. Wie groß war das p_H in der Muskelsubstanz?

Lösung 165. Die Gesamt-EMK E setzt sich zusammen aus der Bezugs-EMK der Glaselektrode $E_{hr(Gl)}$ abzüglich der Bezugs-EMK der Kalomelelektrode $E_{hl(Kal)}$.

Die EMK der Zelle ist die Summe des Phasengrenzpotentials am Glas $E_{Ph\,I(innen)'II(außen)}$ und des Elektrodenpotentials des in das Innere der Glaskugel eintauchenden Ag-Stiftes (einschließlich der Galvanispannung Hg/Ag, vgl. S. 214) E'_{Ag}; also [vgl. Gl. (265)]:

$$E = E'_{Ag} + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{[H^+ (II,\text{ außen})]}{[H^+ (I,\text{ innen})]} - E_{hl(Kal)}. \tag{a}$$

Die gesättigte Kalomelelektrode E_{hl} ist gegen die Standard-Wasserstoffelektrode ($[H^+] = 1$) gemessen.

Würde also in der Versuchsanordnung außen $[H^+ (II,\text{ außen})] = 1$ sein, so hätte man die Standard-Bezugs-EMK einer Glaselektrode gegenüber einer Wasserstoffelektrode von gleichem p_H, nämlich $E_{0h(Gl)} = +349$ mV. Somit nach (a)

$$E_{0h(Gl)} = E'_{Ag} + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{1\,(II,\text{ außen})}{[H^+ (I,\text{ innen})]} = +349 \text{ mV}. \tag{b}$$

Setzt man (b) in (a) ein, so erhält man für E:

$$E = E_{0h(Gl)} - E_{hl(Kal)} + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln [H^+ (\text{außen})] \tag{c}$$

und hier:

$$E = 0{,}349 - 0{,}249 - 0{,}0582\, p_H = 0{,}100 - 0{,}0582\, p_H, \tag{d}$$

$$p_H = \frac{0{,}100 - E}{0{,}0582}. \tag{e}$$

Eingesetzt:

$$p_H = \frac{0{,}100 - (-0{,}3225)}{0{,}0582} = \mathbf{7{,}26}.$$

Vgl. auch Aufgabe 140.1 (Elektrometrische Titration).

Aufgabe 166

Die Standard-Bezugs-EMK der Glaselektrode (Ag/AgCl in 0,1 n HCl) gegen eine Wasserstoffelektrode von gleichem p_H ist (vgl. Aufgabe 165) bei 20° C $E_{0h(Gl)} = +349$ mV. Dieser Wert wurde durch sorgfältige Eichmessungen gewonnen; er soll rechnerisch abgeschätzt werden. Der Aktivitätskoeffizient von 0,1 n HCl ist $f^{\pm}_{HCl} = 0{,}7964$, die Standard-Bezugs-EMK von Ag/Ag^+ $E_{0h(Ag)} = +0{,}799$ Volt und das Löslichkeitsprodukt von AgCl $L_{AgCl} = 1{,}61 \cdot 10^{-10}$ (mol/lit)^2. Vgl. Aufgabe 165, (b).

Lösung 166. Nach Aufgabe 165 (b) ist die Standard-Bezugs-EMK der Glaselektrode

$$E_{0h(Gl)} = E'_{Ag} + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{1}{[H^+ (\text{innen})]}. \tag{a}$$

Die Bezugs-EMK der Ag-Elektrode ist nach Gl. (244):

$$E'_{Ag} = E_{0\,h(Ag)} + \frac{R\,T}{\mathfrak{F}} \ln [Ag^+] \tag{b}$$

oder mit dem Löslichkeitsprodukt $L_{AgCl} = [Ag^+]\,[Cl^-]$

$$E'_{Ag} = E_{0\,h(Ag)} + \frac{R\,T}{\mathfrak{F}} \ln \frac{L_{AgCl}}{[Cl^-]}\,. \tag{c}$$

(a) und (c) ergibt mit $[H^+]\,[Cl^-] = c_{H^+}\,c_{Cl^-}\,\left(f^{\pm}_{HCl}\right)^2$ [vgl. Gl. (229) bis (232)]

$$E_{0\,h(Gl)} = E_{0\,h(Ag)} + \frac{R\,T}{\mathfrak{F}} \ln \frac{L_{AgCl}}{c_{Cl^-}\,c_{H^+}\,(\text{innen})\,\left(f^{\pm}_{HCl}\right)^2}\,. \tag{d}$$

Einsetzen ergibt:

$$\boldsymbol{E_{0\,h(Gl)}} = 0{,}799 + 0{,}0582 \log \frac{1{,}61 \cdot 10^{-10}}{0{,}1 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}7964^2} = 0{,}799 + 0{,}0582\,(0{,}4046 - 8)$$

$$= 0{,}799 - 0{,}442 = +\,\mathbf{0{,}357\ Volt.}$$

Dieser berechnete Wert von 358 mV stimmt gut mit dem experimentellen Wert von + 349 mV überein.

*Aufgabe 167

In welchem p_H-Bereich kann man bei 20°C mit Bichromat Äthylalkohol zu Acetaldehyd, aber nicht Hydrochinon zu Chinon oxydieren, wenn in dem Reaktionsgemisch für alle Substanzen das Verhältnis von Oxydationsstufe zur Reduktionsstufe 1 : 1 beträgt? Die Standard-Bezugs-EMK ist für:

$$Cr^{+++} + 4\,H_2O/HCrO_4^- + 7\,H^+ + 3\,e^-: E_{0\,h(Chr)} = +1{,}3 \text{ Volt},$$

$$\text{Hydrochinon/Chinon} + 2\,H^+ + 2\,e^-: E_{0\,h(Ch)} = +0{,}703 \text{ Volt},$$

$$\text{Äthylalkohol/Acetaldehyd} + 2\,H^+ + 2\,e^-: E_{0\,h(Alk)} = +0{,}23 \text{ Volt}.$$

Welches r_H haben die Bereichsgrenzen?

Lösung 167. Nach Gl. (244) findet man für die p_H-Abhängigkeit der angegebenen Redox-Bezugs-EMK:

$$E_{h(Chr)} = E_{0\,h(Chr)} + \frac{R\,T}{3\,\mathfrak{F}} \ln \frac{[HCrO_4^-]\,[H^+]^7}{[Cr^{+++}]}, \text{ unter den gegebenen Bedingungen:}$$

$$E_{h(Chr)} = 1{,}3 - 0{,}0582 \cdot \frac{7}{3}\,p_H = 1{,}3 - 0{,}1356\,p_H\,; \tag{a}$$

$$E_{h(Ch)} = E_{0\,h(Ch)} + \frac{R\,T}{2\,\mathfrak{F}} \ln \frac{[\text{Chinon}]\,[H^+]^2}{[\text{Hydroch.}]}\,,\quad E_{h(Ch)} = 0{,}703 - 0{,}0582\,p_H\,; \tag{b}$$

$$E_{h(Alk)} = E_{0\,h(Alk)} + \frac{R\,T}{2\,\mathfrak{F}} \ln \frac{[\text{Acetald.}]\,[H^+]^2}{[\text{Äthylalk.}]}\,,\quad E_{h(Alk)} = 0{,}23 - 0{,}0582\,p_H\,. \tag{c}$$

Die Grenzen sind gegeben durch den Schnitt der Geraden (a) einerseits mit der Geraden (b) bzw. (c) andererseits (Potential-Gleichheit); Oxydation tritt ein, wenn $E_{h(Chr)}$ größer als $E_{h(Ch)}$ bzw. $E_{h(Alk)}$ ist; denn das bedeutet, daß bei Gegenschaltung in einer Kette die Chromat-Elektrode positiv ist, also Elektronen aufnimmt, d. h. reduziert wird, während die andere Elektrode negativ ist, also Elektronen abgibt, oxydiert wird. Die Schnittpunkte kann man graphisch oder in diesem einfachen Fall rechnerisch bestimmen:

Keine Oxydation von Hydrochinon, wenn nach (a) und (b)

$$E_{h(Chr)} \leqq E_{h(Ch)}, \; 1{,}3 - 0{,}1356\, p_H \leqq 0{,}703 - 0{,}0582\, p_H, \qquad (d)$$

$$\mathbf{p_H \geqq 7{,}7;}$$

Oxydation von Äthylalkohol, wenn nach (a) und (c)

$$E_{h(Chr)} \geqq E_{h(Alk)}, \; 1{,}3 - 0{,}1356\, p_H \geqq 0{,}23 - 0{,}0582\, p_H, \qquad (e)$$

$$\mathbf{p_H \leqq 13{,}8.}$$

Der p_H-Bereich, in dem unter den gegebenen Konzentrationsbedingungen durch Bichromat das Hydrochinon noch nicht, dagegen der Alkohol oxydiert wird, ist demnach

$$\mathbf{p_H = 7{,}7 \text{ bis } 13{,}8.}$$

Das r_H für diese Grenzen ist nach Gl. (248) und (237):

$$r_H = \frac{E_h + 0{,}0582\, p_H}{0{,}0291} \text{ für } 20^\circ\text{C}. \qquad (f)$$

Einsetzen von (b) ergibt als obere Grenze $\mathbf{r_H} = \frac{0{,}703}{0{,}0291} = \mathbf{24{,}2}$;

Einsetzen von (c) ergibt als untere Grenze $\mathbf{r_H} = \frac{0{,}23}{0{,}0291} = \mathbf{7{,}92}$.

Bemerkung. 1. Das Resultat der Rechnung bedeutet nicht, daß unterhalb $p_H = 13{,}8$ plötzlich die Alkoholoxydation von 0% auf 100% Ausbeute umschlägt. Vielmehr steigt der Ertrag von dieser Grenze allmählich an; denn mit Beginn der Oxydation wächst die Redox-EMK für das Alkohol-Aldehyd-System nach (c), da das Verhältnis Aldehyd/Alkohol > 1 wird, andererseits sinkt gleichzeitig die Redox-EMK für das Bichromat/Cr^{+++}-System nach (a), da das Verhältnis $HCrO_4^-/Cr^{+++} < 1$ wird. Somit stellt sich ein neues Gleichgewicht ein, wenn man nicht für die Aufrechterhaltung der ursprünglichen Konzentrationsbedingungen besorgt ist.

2. Für die Redox-Reaktion der Chinhydron-Elektrode wurde die Reaktion: Chinon ($C_6H_4O_2$) $+ 2\,H^+ + 2\,e^- =$ Hydrochinon [$C_6H_4(OH)_2$] zugrunde gelegt. Man wird dem heutigen Stand der Elektrolyt-Theorie besser gerecht, wenn man als eigentliche Reduktionsstufe in diesem (und ähnlichen) organischen Redoxsystem das Hydrochinonion $C_6H_4O_2^{--}$ ansieht und die Gleichung schreibt:

$$\text{Chinon} + 2\,e^- = \text{Hydrochinonion } (C_6H_4O_2 + 2\,e^- = C_6H_4O_2^{--}), \qquad (g)$$

wobei das Hydrochinon eine sehr schwache zweibasige Säure mit den beiden Dissoziationskonstanten $k_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-11}$ [$C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4OH \cdot O^- + H^+$] und $k_2 = 3 \cdot 10^{-12}$ ($C_6H_4OH \cdot O^- = C_6H_4O_2^{--} + H^+$) darstellt.

Das hat zufolge, daß sich im sauren Gebiet und bis etwa zum $p_H = 8$ nichts am bisherigen [Formel (b)] ändert, da Hydrochinon praktisch völlig undissoziiert ist. Bei höheren p_H-Werten im alkalischen Gebiet wird aber die 1. Dissoziationsstufe eine Rolle spielen:

$$C_6H_4O_2 + H^+ + 2\,e^- = C_6H_4OH \cdot O^- \qquad (h)$$

und damit die Neigung der E-p_H-Kurve von $-0{,}0581$ auf die Hälfte rd. $-0{,}03$ abgeflacht werden, [nach (h) : (H^+) in (b) in der 1. Potenz], um bei noch größerem p_H und praktisch völliger Dissoziation in der 2. Stufe völlig p_H-unabhängig zu werden und horizontal zu verlaufen [nach (g): (H^+) in (b) nicht mehr vorhanden]. Man kann aus dem Verlauf derartiger Redox-EMK-kurven in Abhängigkeit vom p_H die Dissoziationskonstanten abschätzen. Die quantitative Behandlung dieses Problems findet sich bei *L. Michaelis*, Oxydations-Reduktions-Potentiale; Verlag Springer.

Aufgabe 168

Es soll bei 25°C die elektromotorische Kraft eines Bleiakkumulators rechnerisch abgeschätzt werden. Im Bleiakkumulator findet zwischen der PbO_2- und der Pb-Elektrode in 2 m Schwefelsäure die Reaktion statt:

$$PbO_{2\,(fest)} + Pb_{(fest)} + 4\,H^+ + 2\,SO_4^{--} = 2\,PbSO_{4\,(fest)} + 2\,H_2O\,.$$

Bekannt sind die Standard-Bezugs-EMK:

$$Pb/Pb^{++}\colon E_{0\,h(Pb/Pb^{++})} = -0{,}126 \text{ Volt},$$

$$Pb^{++} + 2\,H_2O/PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^-\colon E_{0\,h(PbO_2)} = +1{,}456 \text{ Volt}.$$

Das Löslichkeitsprodukt von $PbSO_4$ bei 25°C:

$$L_{PbSO_4} = [Pb^{++}]\,[SO_4^{--}] = 1{,}58 \cdot 10^{-8}\,(\text{mol/lit})^2.$$

Der mittlere Aktivitätskoeffizient von 2 m H_2SO_4 ist $f^{\pm}_{H_2SO_4} = 0{,}143$.

Lösung 168. Die EMK des Bleiakkumulators ist nach Gl. (242) mit $n_e = 2$ bei 25°C:

$$E = E_{hr} - E_{hl} = E_{0\,hr} - E_{0\,hl} + \frac{0{,}0591}{2}\log([H^+]^4\,[SO_4^{--}]^2) \qquad (a)$$

$$= E_{0\,hr} - E_{0\,hl} + 0{,}0591\log([H^+]^2\,[SO_4^{--}])\,. \qquad (b)$$

Die Aufteilung in „Halbzellen“ ergibt

$$E_{hr}\colon PbSO_4 + 2\,H_2O/PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{--} + 2\,e^-,$$

$$E_{hr} = E_{0\,hr} + \frac{0{,}0591}{2}\log([H^+]^4\,[SO_4^{--}])\,; \qquad (c)$$

$$E_{hl}\colon Pb + SO_4^{--}/PbSO_4 + 2\,e^-,$$

$$E_{hl} = E_{0\,hl} + \frac{0{,}0591}{2}\log\frac{1}{[SO_4^{--}]}\,. \qquad (d)$$

Es handelt sich nun darum, die unbekannten $E_{0\,hr}$ und $E_{0\,hl}$ mit den gegebenen Standard-Bezugs-EMK $E_{0\,h(Pb/Pb^{++})}$ und $E_{0\,h(PbO_2)}$ in Beziehung zu bringen.

Nach Gl. (244) gilt:

$$E_{h(Pb/Pb^{++})} = E_{0\,h(Pb/Pb^{++})} + \frac{0{,}0591}{2}\log[Pb^{++}]\,, \qquad (e)$$

mit dem Löslichkeitsprodukt

$$L_{PbSO_4} = [Pb^{++}]\,[SO_4^{--}]$$

umgeformt zu

$$E_{h(Pb/Pb^{++})} = E_{0\,h(Pb/Pb^{++})} + \frac{0{,}0591}{2}\log L_{PbSO_4} + \frac{0{,}0591}{2}\log\frac{1}{[SO_4^{--}]}\,; \qquad (f)$$

also durch Vergleich von (d) mit (f):

$$E_{0\,hl} = E_{0\,h(Pb/Pb^{++})} + \frac{0{,}0591}{2}\log L_{PbSO_4} \text{ [vgl. auch Gl. (258)]}\,. \qquad (g)$$

Ebenso nach Gl. (244)

$$E_{h(PbO_2)} = E_{0\,h(PbO_2)} + \frac{0{,}0591}{2}\log\frac{[H^+]^4}{[Pb^{++}]}\,, \qquad (h)$$

mit L_{PbSO_4} umgeformt zu

$$E_{h(PbO_2)} = E_{0h(PbO_2)} - \frac{0{,}0591}{2} \log L_{PbSO_4} + \frac{0{,}0591}{2} \log([H^+]^4 [SO_4^{--}]) ; \qquad (i)$$

also durch Vergleich von (c) mit (i):

$$E_{0hr} = E_{0h(PbO_2)} - \frac{0{,}0591}{2} \log L_{PbSO_4} . \qquad (k)$$

Somit gilt nach (k) und (g) für:

$$E_{0hr} - E_{0hl} = E_{0h(PbO_2)} - E_{0h(Pb/Pb^{++})} - 0{,}0591 \log L_{PbO_4} . \qquad (l)$$

Diese Beziehung läßt sich natürlich auch unmittelbar aus (a) mit dem Löslichkeitsprodukt ableiten: Mit $[H^+] = 1$, $[Pb^{++}] = 1$, $[SO_4^{--}] = L_{PbSO_4}/[Pb^{++}] = L_{PbSO_4}$ wird nämlich (a): $E_{0h(PbO} - E_{0h(Pb/Pb^{++})} = E_{0hr} - E_{0hl} + 0{,}0591 \log L_{PbSO_4}$.

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$\left.\begin{aligned} E_{0hr} - E_{0hl} &= +1{,}456 - (-0{,}126) - 0{,}0591 \log(1{,}58 \cdot 10^{-8}) \\ &= 1{,}582 + 0{,}0591 \cdot 7{,}801 = 2{,}043 \text{ Volt.} \end{aligned}\right\} \qquad (m)$$

Somit wird (b):

$$E = 2{,}043 + 0{,}0591 \log([H^+]^2 [SO_4^{--}]) , \qquad (n)$$

worin $[H^+]$ und $[SO_4^{--}]$ die Aktivitäten der Ionen in der 2 m H_2SO_4 darstellen.

Definitionsgemäß gilt [vgl. Gl. (230) bis (232)]: (c = Konzentration der H_2SO_4 = 2 mol/lit):

$$[H^+]^2 [SO_4^{--}] = (f_+ 2c)^2 (f_- c) = (f_+)^2 f_- 4c^3 = (f_\pm)^3 4 c^3, \qquad (o)$$

mit

$$f^{\pm}_{H_2SO_4} = \sqrt[3]{(f_+)^2 \cdot f_-} ;$$

eingesetzt:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E} = 2{,}043 + 0{,}0591 \log[4\,(0{,}143 \cdot 2)^3] &= 2{,}043 + 0{,}0591\,(0{,}971 - 2) \\ &= 2{,}043 - 0{,}0608 = \mathbf{1{,}98_2\,Volt.} \end{aligned}$$

Die EMK des Bleiakkumulators liegt erfahrungsgemäß je nach der H_2SO_4-Konzentration (mit dem spez. Gewicht zwischen 1,15 und 1,20 je nach Ladungszustand) zwischen 1,8 und 2,1 Volt.

Aufgabe 169

Für die elektrolytische Aluminiumgewinnung aus Tonerde Al_2O_3 [gewonnen aus Bauxit AlO(OH)] löst man Al_2O_3 in geschmolzenem Kryolith Na_3AlF_6, einem leicht zerlegbaren Komplexsalz (3 NaF + AlF_3), da Al_2O_3 einen viel zu hohen Schmelzpunkt hat und den Strom schlecht leitet. Die Badtemperatur beträgt 950°C, bei welcher das abgeschiedene Aluminium geschmolzen absinkt (Schmelzpunkt 659°C). Dem Kryolith (Schmelzpunkt 1000°C) wird zur Erniedrigung des Schmelzpunktes noch Flußspat CaF_2 zugesetzt. Der Gehalt des Bades an Al_2O_3 ist 10%; 30% ist der Sättigungszustand. Die Anode besteht aus Retortengraphit (Elektrodenkoks).

Man soll die Zersetzungsspannung E_0 von Al_2O_3 unter den gegebenen Bedingungen rechnerisch abschätzen, sowohl für eine unangreifbare Anode, wie für eine Anode aus Graphit, wobei CO gebildet wird. Außerdem soll man prüfen, ob die Zersetzungsspannung der vorhandenen Fluoride bei der unangreifbaren Anode wie bei der Graphit-

anode hoch genug liegt, um sicher zu sein, daß bei der Elektrolyse nicht merkliche Mengen von Fluor F_2 bzw. Tetrafluorkohlenstoff CF_4 gebildet werden. Die rechnerische Abschätzung soll nur „in 1. Näherung", also ohne Berücksichtigung der spezifischen Wärmen ausgeführt werden. Folgende Daten findet man in den Tabellenwerken (vgl. S. 96):

	ΔH^B_{298} in kcal/mol	$S_{0\,298}$ in Cl/mol	Schmelzwärme l_f in kcal/mol
Al	0	6,75	2,49 bei 932° K
Al_2O_3	— 394,5	12,5	
O_2	0	49,02	
$C_{Elektrodenkoks}$	+ 1,92	1,36	
CO	— 26,84	47,32	
F_2	0	47,99	
CF_4	— 163	62,0	
Ca	0	9,95	3,15 bei 1123° K
CaF_2	— 290,2	16,4	
Na	0	12,2	0,63 bei 371° K
NaF	— 135,95	12	
AlF_3	— 329	8,4	

Lösung 169. Nach Gl. (199) und (238a) hat man die Reaktionsarbeit bei konstantem Druck $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ und die elektromotorische Kraft für die in Betracht kommenden Reaktionen zu berechnen. Man hat

$$E_0 = \frac{-\Delta G_0}{n_e \cdot 23055}\,[\text{Volt}] = \frac{T\Delta S - \Delta H}{n_e \cdot 23055}, \tag{a}$$

$$\text{mit } T = 950 + 273 = 1223° \text{K};$$

hierin setzen wir in der 1. Näherung [vgl. Gl. (197)] ΔH^B_{298} und $\Delta S_{0\,298}$ ein, gegebenenfalls vermehrt um die Schmelzwärmen l_f und die Schmelzentropien $\Delta S_{T_f} = \frac{l_f}{T_f}$.

1. $$Al_2O_3 = 2\,Al + \frac{3}{2}\,O_2 \quad (n_e = 6;\ \text{unangreifbare Elektroden});$$

$$\Delta S = 2 \cdot 6{,}75 + \frac{2 \cdot 2490}{932} + \frac{3 \cdot 49{,}02}{2} - 12{,}5 = +\,79{,}8\ \text{Cl/mol},$$

$$\Delta H = +\,2 \cdot 2{,}49 - (-\,394{,}5) = +\,399{,}5\,\text{kcal/mol},\ \text{vgl. (146)};$$

$$\boldsymbol{E_0} = \frac{1223 \cdot 79{,}8 - 399{,}5 \cdot 10^3}{6 \cdot 23055} = \mathbf{-2{,}18\ Volt\ Zersetzungsspannung.} \tag{b}$$

Das negative Vorzeichen zeigt an, daß der Vorgang in der angegebenen Richtung nicht freiwillig vor sich geht, sondern erzwungen werden muß (durch Anlegen der Zersetzungsspannung). Die Rechnung gilt unter der Voraussetzung, daß $p_{O_2} = 1$ Atm ist und daß Al_2O_3 fest oder als gesättigte Lösung im Gleichgewicht mit einem festen Bodenkörper Al_2O_3 vorliegt, also keinen Unterschied in der freien Enthalpie bedingt; die Lösungsenthalpie von Al_2O_3 in Kryolith wurde vernachlässigt. Berücksichtigung des O_2-Druckes und der Al_2O_3-Konzentration in Kryolith ergibt nach Gl. (242):

$$E = E_0 + \frac{RT}{6\mathfrak{F}} \ln \frac{c_{Al_2O_3}}{c_{Al_2O_3\,(\text{gesättigt})}\, p_{O_2}^{\frac{3}{2}}}. \tag{c}$$

Der Ausdruck $c_{Al_2O_3\,(\text{gesättigt})}$ muß zur Normierung vorhanden sein, damit im Falle der Sättigung unter dem Logarithmus die Zahl 1 steht. Im Falle, daß nur 10% Al_2O_3 statt 30% im Sättigungszustand im Kryolith gelöst sind, wird mit $p_{O_2} = 1$ Atm

$$\boldsymbol{E} = -2{,}18 + \frac{1{,}984 \cdot 10^{-4}}{6} \cdot 1223 \log \frac{10}{30} = -2{,}18 - 0{,}0193 = \mathbf{-2{,}20\,Volt.}$$

Die Ergänzung ist daher praktisch zu vernachlässigen.

2. $Al_2O_3 + 3\,C = 2\,Al + 3\,CO$ ($n_e = 6$; Retortenkohle als Anode);

$$\Delta S = 2 \cdot 6{,}75 + \frac{2 \cdot 2490}{932} + 3 \cdot 47{,}32 - 12{,}5 - 3 \cdot 1{,}36 = 144{,}2 \text{ Cl/mol},$$

$$\Delta H = 2 \cdot 2{,}49 + (-3 \cdot 26{,}84) - (-394{,}5 + 3 \cdot 1{,}92) = 313{,}2 \text{ kcal/mol},$$

$$E_0 = \frac{1223 \cdot 144{,}2 - 313{,}2 \cdot 10^3}{6 \cdot 23055} = -0{,}99 \text{ Volt im Sättigungszustand},$$

$$\boldsymbol{E} = \mathbf{-1{,}01\,Volt} \text{ bei } 10\%\ Al_2O_3.$$

Durch Kohleanoden kann man also eine erhebliche Erniedrigung der Zersetzungsspannung erzielen.

3. $2\,NaF = 2\,Na + F_2$ ($n_e = 2$; unangreifbare Elektroden);

$$\Delta S = 2 \cdot 12{,}2 + \frac{2 \cdot 630}{371} + 47{,}99 - 2 \cdot 12 = 51{,}8 \text{ Cl/mol},$$

$$\Delta H = 2 \cdot 0{,}63 - (-2 \cdot 135{,}95) = +273{,}2 \text{ kcal/mol},$$

$$\boldsymbol{E_0} = \frac{1223 \cdot 51{,}8 - 273{,}2 \cdot 10^3}{2 \cdot 23055} = \mathbf{-4{,}54\,Volt.}$$

4. $4\,NaF + C = 4\,Na + CF_4$ ($n_e = 4$; Retortenkohle als Anode);

$$\Delta S = 4 \cdot 12{,}2 + \frac{4 \cdot 630}{371} + 62{,}0 - 4 \cdot 12 - 1{,}36 = 68{,}2 \text{ Cl/mol},$$

$$\Delta H = 4 \cdot 0{,}63 + (-163) - (-4 \cdot 135{,}95 + 1{,}92) = 381{,}4 \text{ kcal/mol},$$

$$\boldsymbol{E_0} = \frac{1223 \cdot 68{,}2 - 381{,}4 \cdot 10^3}{4 \cdot 23055} = \mathbf{-3{,}23\,Volt.}$$

Die Zersetzungsspannungen von NaF liegen also mit oder ohne Retortenkohle weit über der Zersetzungsspannung von Al_2O_3. Es kann demnach CF_4 oder gar F_2 nur in Spuren bei der Elektrolyse entstehen.

5. $CaF_2 = Ca + F_2$ ($n_e = 2$; unangreifbare Elektroden);

$$\Delta S = 9{,}95 + \frac{3150}{1123} + 47{,}99 - 16{,}4 = 44{,}35 \text{ Cl/mol},$$

$$\Delta H = 3{,}15 - (-290{,}2) = 293{,}35 \text{ kcal/mol},$$

$$\boldsymbol{E_0} = \frac{1223 \cdot 44{,}35 - 293{,}35 \cdot 10^3}{2 \cdot 23055} = \mathbf{-5{,}18\,Volt.}$$

6. $2\,CaF_2 + C = 2\,Ca + CF_4$ ($n_e = 4$; Retortenkohle als Anode);

$$\Delta S = 2 \cdot 9{,}95 + \frac{2 \cdot 3150}{1123} + 62{,}0 - 2 \cdot 16{,}4 - 1{,}36 = 53{,}3\,\text{Cl/mol},$$

$$\Delta H = 2 \cdot 3{,}15 + (-163) - (-2 \cdot 290{,}2 + 1{,}92) = 421{,}8\,\text{kcal/mol},$$

$$\boldsymbol{E_0} = \frac{1223 \cdot 53{,}3 - 421{,}8 \cdot 10^3}{4 \cdot 23055} = \mathbf{-3{,}87\,Volt.}$$

7. $2\,AlF_3 = 2\,Al + 3\,F_2$ ($n_e = 6$; unangreifbare Elektroden);

$$\Delta S = 2 \cdot 6{,}75 + \frac{2 \cdot 2490}{932} + 3 \cdot 47{,}99 - 2 \cdot 8{,}4 = 146{,}0\,\text{Cl/mol};$$

$$\Delta H = 2 \cdot 2{,}49 - (-2 \cdot 329) = 663\,\text{kcal/mol},$$

$$\boldsymbol{E_0} = \frac{1223 \cdot 146{,}0 - 663 \cdot 10^3}{6 \cdot 23055} = \mathbf{-3{,}50\,Volt.}$$

8. $4\,AlF_3 + 3\,C = 4\,Al + 3\,CF_4$ ($n_e = 12$; Retortenkohle als Anode);

$$\Delta S = 4 \cdot 6{,}75 + \frac{4 \cdot 2490}{932} + 3 \cdot 62{,}0 - 4 \cdot 8{,}4 - 3 \cdot 1{,}36 = 186{,}0\,\text{Cl/mol},$$

$$\Delta H = 4 \cdot 2{,}49 + (-3 \cdot 163) - (-4 \cdot 329 + 3 \cdot 1{,}92) = 831{,}2\,\text{kcal/mol},$$

$$\boldsymbol{E_0} = \frac{1223 \cdot 186{,}0 - 831{,}2 \cdot 10^3}{12 \cdot 23055} = \mathbf{-2{,}18\,Volt}$$

gegenüber $-1{,}01$ Volt für Al_2O_3 mit Retortenkohle.
Alle Zersetzungsspannungen der möglichen Nebenreaktionen liegen also erheblich über der jeweiligen Zersetzungsspannung von Al_2O_3.

Bemerkung. Die tatsächliche Badspannung ist natürlich höher, da noch der innere *Ohm*sche Widerstand der Schmelze überwunden werden muß. Die hierfür benötigte Energie dient zur Aufrechterhaltung der Badtemperatur.

Obgleich Fluor nur in Spuren entstehen kann, stellen die entweichenden kleinen Mengen eine Belastung für die Aluminiumfabriken dar wegen ihrer schädlichen Wirkung (als HF) für die Landwirtschaft auch in geringer Konzentration je nach der Wetterlage (z. B. Nebel).

Aufgabe 170

Ein elektrolytischer Trog enthält als Kathode eine kleine rotierende Platinspitze mit einer Oberfläche von 0,3 cm² und eine große unpolarisierbare Platinanode. Die Lösung besteht aus 0,1 n KJ, worin 0,002 g Jod pro cm³ gelöst sind; Temperatur 18 °C. Es soll die Grenzstromstärke und der Gesamtverlauf der Stromspannungskurve (polarographischen Kurve) rechnerisch abgeschätzt werden unter der Voraussetzung, daß die an der rotierenden Platinelektrode durch Adhäsion fixierte Grenzschicht $5 \cdot 10^{-4}$ cm dick ist. Der Diffusionskoeffizient von J_2 ist 0,6 cm²/Tag. Die Standard-Bezugs-EMK von Jod (fest): $2\,J^-/J_2 + 2e^-$: $E_{0h(J_2)} = +0{,}535$ Volt. Vgl. Gl. (266) bis (270).

Lösung 170. In den Lehrbüchern wird auseinandergesetzt, daß schon vor der Erreichung der Zersetzungsspannung von HJ unter den gegebenen Bedingungen ein Strom auftritt, weil die mit Wasserstoff beladene Kathode in dem Maße, wie J_2 an die Kathode durch die Grenzschicht hindiffundiert, durch Reduktion des J_2 zu HJ depolarisiert wird. Bestimmend für den Strom ist die Diffusionsgeschwindigkeit von

J_2, bis die Spannung so hoch ist, daß H_2 gasförmig entweichen kann (Zersetzungsspannung).

Für die Grenzstromstärke I_0 ist Gl. (268) maßgebend mit $c_K = 0$. Die Konzentration geht in mol/cm³, der Diffusionskoeffizient in $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ ein. Da der Tag 86400 sec enthält, muß der Diffusionskoeffizient bei der Umrechnung von $\frac{\text{cm}^2}{\text{d}}$ in $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ durch 86400 dividiert werden. Man hat somit nach Gl. (268) mit dem Atomgewicht von J = 126,9:

$$\boldsymbol{I_0} = \frac{2 \cdot 96495 \cdot 0{,}6 \cdot 0{,}3 \cdot 0{,}002}{86400 \cdot 126{,}9 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} = \mathbf{6{,}34 \cdot 10^{-3}\,Amp} \text{ für den Grenzstrom.} \tag{a}$$

Für die Stromspannungskurve bis zur Erreichung der Grenzstromstärke ist Gl. (269) und (270) maßgebend. Unter den gegebenen Bedingungen also

$$E_{\text{pol}} = \frac{0{,}0578}{2} \log \frac{0{,}002}{c'_K}\,, \tag{b}$$

$$I = I_0 \frac{c'_0 - c'_K}{c'_0}\,, \quad c' \text{ bedeutet hier Konzentration in g/cm}^3,$$

$$I = 6{,}34 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0{,}002 - c'_K}{0{,}002}\,. \tag{c}$$

Wir erhalten die Stromspannungskurve, indem wir E_{pol} und I für eine Anzahl Parameterwerte von c'_K berechnen. Hierbei ist zu beachten, daß ein neuer Anstieg der Kurve über die Grenzstromstärke hinaus erfolgt, wenn man die Spannung in den Bereich der Standard-Bezugs-EMK von J_2 (0,535 Volt), also in den Bereich der Zersetzungsspannung für HJ erhöht.

Mit (b) und (c) ergibt sich für:

c'_K [g/cm³]	E_{pol} [Volt]	I [Ampere]
$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,0028	$0{,}2\ I_0$
$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,0064	$0{,}4\ I_0$
$0{,}8 \cdot 10^{-3}$	0,0115	$0{,}6\ I_0$
$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,0202	$0{,}8\ I_0$
$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,0289	$0{,}9\ I_0$
$0{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,0375	$0{,}95\ I_0$
$0{,}04 \cdot 10^{-3}$	0,049	$0{,}98\ I_0$
$0{,}02 \cdot 10^{-3}$	0,0578	$0{,}99\ I_0$
$0{,}002 \cdot 10^{-3}$	0,0866	$0{,}999\ I_0$

Man ersieht hieraus, insbesondere, wenn man I als Ordinate und E_{pol} als Abszisse graphisch aufträgt, daß die Stromspannungskurve (polarographische Kurve) von $E_{\text{pol}} = 0$ asymptotisch ansteigt und den Wert für den Grenzstrom praktisch bei 0,1 Volt erreicht. Diese Grenze wird erst wieder im Bereich der Zersetzungsspannung von HJ, also in der Gegend von 0,5 Volt, mit einem neuen Anstieg verlassen.

Aufgabe 171

In einem elektrolytischen Trog befindet sich eine Lösung von 0,01 n $AgNO_3$ + 0,1 n KNO_3. Die Kathode ist eine rotierende Silberspitze von 0,08 cm² Oberfläche, die Anode eine große praktisch unpolarisierbare Silberelektrode. Die Ver-

suchstemperatur ist 18° C. Die Grenzstromstärke bei der polarographischen Kurvenbestimmung wurde zu $I_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Ampere gefunden. Man bestimme die Dicke der Adhäsionsschicht um die rotierende Ag-Spitze. Der Diffusionskoeffizient ist nach Gl. (266 a) zu bestimmen. Die Ionenbeweglichkeit von Ag^+ ist $\Lambda_{K(\ddot{a}q)} = 44 \frac{cm}{sec} \Big/ \frac{Volt}{cm}$ in der gegebenen Lösung (0,11 n).

Lösung 171. Der Diffusionskoeffizient läßt sich nach Gl. (266 a) berechnen zu:

$$D = \frac{44 \cdot 8{,}3144 \cdot 291}{1 \cdot 96495 \cdot 96495} = 1{,}14 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{sec} \tag{a}$$

mit

$$z = 1, \quad u_K = \frac{\Lambda_{K(\ddot{a}q)}}{\mathfrak{F}} \quad \text{und } R \text{ in } \frac{\text{Joule}}{\text{grad mol}}.$$

Hiermit in Gl. (268): (Konzentration in mol/cm³)

$$1{,}5 \cdot 10^{-3} = \frac{1 \cdot 96495 \cdot 1{,}14 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}08 \cdot 0{,}01 \cdot 10^{-3}}{\delta}, \tag{b}$$

$\boldsymbol{\delta = 5{,}86 \cdot 10^{-4}}$ **cm** als Dicke der Adhäsionsschicht.

Bemerkung: Im Gegensatz zu Aufgabe 170 tritt hier die Konzentrationspolarisation dadurch auf, daß an der Kathode infolge der Abscheidung des Silbers die Lösung in der Grenzschicht an Silberionen verarmt, so daß der Diffusionsstrom der Ag^+-Ionen durch diese Grenzschicht an die Kathode strombestimmend und der Konzentrationsunterschied potentialbestimmend wird.

Aufgabe 172

Es soll die elektrolytische Reduktion von CO_2-gesättigtem Wasser (oder besser einer mit CO_2 gesättigten K_2SO_4-Lösung) zu Ameisensäure: $H_2O + CO_2 = H \cdot CO \cdot OH + \frac{1}{2} O_2$ bei 25° C rechnerisch abgeschätzt werden. Man zeige, daß an einer unpolarisierbaren Platinkathode diese Reduktion nicht möglich ist, da in diesem Fall eine Wasserzersetzung mit H_2-Entwicklung stattfindet, daß aber die Ameisensäurebildung ohne H_2-Entwicklung erfolgt, wenn man als Kathode Blei- oder Zinkelektroden verwendet, an denen eine Wasserstoffüberspannung von rd. 0,6 Volt auftritt. Folgende thermische Daten sind Tabellenwerken (vgl. S. 96) zu entnehmen:

	ΔH^B_{298} [kcal/mol]	$S_{0\,298}$ [Cl/mol]
$H_{2\,(gas)}$	0	31,23
$O_{2\,(gas)}$	0	49,02
$H_2O_{(fl)}$	− 68,32	16,75
$CO_{2\,(gas)}$	− 94,03	51,09
$H \cdot CO \cdot OH_{(fl)}$	− 99,53	33

Lösung 172. Nach Gl. (199) und (238) ist die Reaktionsarbeit bei konstantem Druck $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ und

$$E_0 = \frac{-\Delta G_0}{n_e \cdot 23055} [\text{Volt}] = \frac{T\Delta S - \Delta H}{n_e \cdot 23055}, \quad T = 25 + 273 = 298° \text{ K}.$$

Für die Wasserzersetzung $H_2O_{(fl)} = H_2 + \frac{1}{2} O_2$ ($n_e = 2$) hat man:

$$\Delta H = 0 - (-68{,}32) = +68{,}32 \text{ kcal/mol, vgl. (146)},$$

$$\Delta S = 31{,}23 + \frac{1}{2} \cdot 49{,}02 - 16{,}75 = 38{,}99 \text{ Cl/mol},$$

$$\boldsymbol{E}_{\Theta(H_2O)} = \frac{298 \cdot 38{,}99 - 68{,}32 \cdot 10^3}{2 \cdot 23055} = \mathbf{-1{,}229\,Volt} \qquad \text{(a)}$$

als Zersetzungsspannung des Wassers. Das negative Vorzeichen zeigt an, daß die Reaktion nicht freiwillig vor sich geht und Strom liefert, sondern, daß man elektrische Energie aufwenden muß, um das Wasser zu zersetzen.

Für die CO_2-Reduktion

$$CO_{2\,(gas)} + H_2O_{(fl)} = H \cdot CO \cdot OH_{(fl)} + \frac{1}{2} O_{2\,(gas)} \; (n_e = 2)$$

hat man:

$$\Delta H = -99{,}53 - (-68{,}32 - 94{,}03) = +62{,}82 \text{ kcal/mol},$$

$$\Delta S = 33 + 24{,}51 - 16{,}75 - 51{,}09 = -10{,}33 \text{ Cl/mol},$$

$$\boldsymbol{E}_{0\,(\text{Ameisensäure})} = \frac{-298 \cdot 10{,}33 - 62{,}82 \cdot 10^3}{2 \cdot 23055} = \mathbf{-1{,}429\,Volt.} \qquad \text{(b)}$$

Diese Reduktionsspannung gilt für gasförmiges CO_2 von 1 Atm oder für mit CO_2 gesättigtem Wasser, das im Gleichgewicht mit gasförmigem CO_2 von 1 Atm steht, und für reine flüssige Ameisensäure. Ist die Ameisensäure mit Wasser stark verdünnt, so kommt, da die Ameisensäure in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist, noch ein Summand nach Gl. (242) dazu von der Form:

$$\Delta E = + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[\text{Ameisensäure (rein)/lit}]}{[\text{Ameisensäure (verdünnt)/lit}]} = +0{,}02955 \log \text{Verdünnungsgrad},$$

also bei einer Verdünnung 1000 : 1 rd. 0,03 · 3 = rd. + 0,09 Volt; um diesen Betrag würde die Reduktionsspannung vermindert (also auf −1,34 Volt; Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt).

Der Vergleich von (a) und (b) zeigt in der Tat, daß bei normalen, unpolarisierbaren Kathoden (Platin, Palladium) die Reduktion von CO_2 in Wasser nicht möglich ist, da hierzu eine Spannung von 1,429 Volt nötig wäre, daß aber schon bei einer Spannung von 1,229 Volt das Wasser unter H_2-Entwicklung an der Kathode zersetzt wird. Nimmt man aber als Kathode Elektroden aus Blei oder Zink, an denen eine Wasserstoffüberspannung von rd. 0,6 Volt herrscht, wo also Wasserzersetzung nicht bei 1,229 Volt, sondern erst bei 1,229 + 0,6 = 1,829 Volt stattfindet, so kann CO_2 zu Ameisensäure an einer solchen Kathode reduziert werden, ohne daß vorher der Wasserstoff entweicht, da die Reduktionsspannung kleiner ist, nämlich nur 1,429 Volt beträgt. Eine etwaige Überspannung an der Anode bleibt hier unberücksichtigt, da sie sich in beiden Fällen in gleicher Höhe auswirkt, also beim Vergleich herausfällt. Mit Silber-, Eisen- oder Cu-Kathoden wird man keine CO_2-Reduktion erzielen können. An den genannten Elektroden existiert zwar auch eine Wasserstoffüberspannung. Sie beträgt aber nur 0,2—0,3 Volt, genügt also noch nicht.

XIV

Reaktionskinetik und Katalyse. Kettenreaktionen; Photochemie. Radioaktivität. Adsorption

Reaktionen erster Ordnung.

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k^{\mathrm{I}}(a-x), \quad -\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = k^{\mathrm{I}}N, \quad -\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k^{\mathrm{I}}c; \quad \text{also} \quad N = N_0 e^{-k^{\mathrm{I}}t}, \\ &\ln\frac{N_0}{N} = \ln\frac{a}{a-x} = \ln\frac{c_0}{c} = k^{\mathrm{I}}t = \frac{t}{T^{\mathrm{I}}}\ln 2 \quad \text{oder auch} \quad \ln\frac{a-x_1}{a-x_2} = k^{\mathrm{I}}(t_2-t_1); \end{aligned}\right\} \tag{271}$$

$$\tau^{\mathrm{I}} = \frac{1}{k^{\mathrm{I}}}; \quad T^{\mathrm{I}} = \tau^{\mathrm{I}}\ln 2 = \frac{\ln 2}{k^{\mathrm{I}}} = \frac{\log 2}{0{,}4343\,k^{\mathrm{I}}} = \frac{0{,}6931}{k^{\mathrm{I}}} \quad \begin{pmatrix} \log = 0{,}4343\ln \\ \ln = 2{,}303\log \end{pmatrix}. \tag{272}$$

N Teilchenzahl, N_0 Anfangsteilchenzahl der Reaktionsteilnehmer,
a, b, c_0, Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer, meist in mol/lit,
x_i Konzentrationen von Reaktionsteilnehmern (meist in mol/lit), die bis zur Zeit t_i (meist in min) umgesetzt wurden,
k^{I} Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung ([Zeit^{-1}]; konzentrationsunabhängig); Zerfallskonstante,
τ mittlere Lebensdauer,
T Halbwertszeit.

Der radioaktive Zerfall ist eine Reaktion erster Ordnung; es gelten daher die Gleichungen (271) und (272). Die radioaktive Zerfallskonstante wird üblicherweise mit λ [Zeit^{-1}] statt mit k^{I} bezeichnet.

Reaktionen zweiter Ordnung.

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k^{\mathrm{II}}(a-x)^2, \quad k^{\mathrm{II}}t = \frac{x}{a(a-x)} = -\frac{1}{a} + \frac{1}{a-x}, \quad T^{\mathrm{II}} = \frac{1}{k^{\mathrm{II}}a}, \tag{273}$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k^{\mathrm{II}}(a-x)(b-x), \quad k^{\mathrm{II}}t = \frac{1}{a-b}\ln\frac{(a-x)\,b}{(b-x)\,a}, \tag{274}$$

k^{II} = Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung [Konzentration^{-1} · Zeit^{-1}].

Reaktionen dritter Ordnung.

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k^{\mathrm{III}}(a-x)^3, \quad k^{\mathrm{III}}t = \frac{(2a-x)\,x}{2a^2(a-x)^2}, \quad T^{\mathrm{III}} = \frac{3}{2k^{\mathrm{III}}a^2}. \tag{275}$$

Allgemeine Formeln für Reaktionen n-ter Ordnung.

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k^{(n)}(a-x)^n, \quad k^{(n)}(t_2-t_1) = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x_2)^{n-1}} - \frac{1}{(a-x_1)^{n-1}}\right], \\ &T^{(n)} = \frac{1}{n-1}\cdot\frac{2^{n-1}-1}{k^{(n)}a^{n-1}}. \end{aligned}\right\} \tag{276}$$

Bei zahlreichen heterogenen chemischen Reaktionen, insbesondere beim Vorhandensein großer Grenzflächen und bei großer homogener oder Grenzflächen-Reaktionsgeschwindigkeit, ist die Transport- oder Diffusionsgeschwindigkeit, z. B. aus dem Lösungsinnern durch die Grenzschicht zur Grenzfläche, für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend. Nach dem ersten *Fick*schen Gesetz (266) wird in diesem Fall:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{D \cdot O}{V} \cdot \frac{a - x}{\delta}, \qquad (277)$$

also scheinbar eine Reaktion erster Ordnung mit $k^{\mathrm{I}} = \frac{D \cdot O}{V \cdot \delta}$, worin D den Diffusionskoeffizienten, O die Oberfläche, δ die Dicke der Grenzschicht und V das Volumen der Lösung bedeutet [Dimensionen beachten; vgl. Gl. (266)!].

Reaktionen nullter Ordnung.

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k^{(0)} \qquad (278)$$

bei heterogenen Reaktionen mit starker Adsorption.

Zusammengesetzte Reaktionen.

1. $A \xrightarrow{k_1} B; \quad B \xrightarrow{k_2} C$

Monomolekularer Zerfall erster Ordnung von A und B; Rückreaktion zu vernachlässigen.

Anwendung: Radioaktive Zerfallsreihen.

Nach Gl. (271):

a) $-\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = k_1 [A]$ Zerfallgeschwindigkeit des Ausgangsstoffes A,

b) $-\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} = -k_1 [A] + k_2 [B]$ Abnahmegeschwindigkeit des instabilen Zwischenproduktes B, (279)

c) $+\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t} = +k_2 [B]$ Bildungsgeschwindigkeit des stabilen Endproduktes C.

Die allgemeinen Lösungen der Gl. (279) sind (vgl. Aufgabe 184):

$$\left.\begin{aligned}
&\text{a)} & [A] &= [A_0]\, e^{-k_1 t},\\
&\text{b)} & [B] &= \frac{[A_0]\, k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right),\\
&\text{c)} & [C] &= [A_0]\left\{1 - \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1}\left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_1} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_2}\right)\right\}.
\end{aligned}\right\} \qquad (280)$$

Ist die Reaktionsfolge im stationären Gleichgewicht, d. h. die Konzentration der Zwischenprodukte zeitlich konstant, so ist nach Gl. (279), b):

Zerfallsgeschwindigkeit = Bildungsgeschwindigkeit oder

$$-\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} = -k_1 [A] + k_2 [B] = 0, \quad \text{also} \quad k_1 [A] = k_2 [B]$$

oder $\frac{[A]}{[B]} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{T_1}{T_2}$; allgemein: Bedingung für das Maximum von [B]. (281)

Ist k_2 groß gegen k_1, d.h. B **ein kurzlebiges Zwischenprodukt**, so ist seine Konzentration nach Gl. (281) stets klein und sein Maximum zu einem frühen Zeitpunkt innerhalb einer kurzen Induktionsperiode erreicht, so daß angenähert gilt:

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0; \tag{282}$$

man nennt diesen Zustand quasistationär, für ihn wird die Behandlung der Gl. (280) und entsprechender Gleichungen anderer Reaktionsfolgen sehr vereinfacht. Aus Gl. (279) wird für den quasistationären Zustand unter Berücksichtigung von Gl. (281):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A], \quad +\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_1[A] = -\frac{d[A]}{dt}. \tag{283}$$

Für den Gesamtzerfall und die Bildung des Endproduktes C ist in diesem Falle nur der Zerfall von A, also der langsamste Vorgang, geschwindigkeitsbestimmend:

$$\left.\begin{aligned} &[A] = [A_0]\,e^{-k_1 t}, \quad [C] = [A_0] - [A] = [A_0](1 - e^{-k_1 t}), \\ &\frac{[C]}{[A]} = \frac{1 - e^{-k_1 t}}{e^{-k_1 t}} = e^{k_1 t} - 1 = e^{\frac{\ln 2}{T_1} t} - 1 = 2^{\frac{t}{T_1}} - 1. \end{aligned}\right\} \tag{284}$$

Über die Einstellung eines laufenden Gleichgewichts siehe Aufgabe 184.

2. $$A \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B; \quad B \overset{k_2}{\longrightarrow} C$$

Monomolekularer Zerfall erster Ordnung von A und B; Rückreaktion B → A spielt eine Rolle.

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_1'[B], \\ &\text{b)} \quad -\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A] + (k_1' + k_2)[B], \\ &\text{c)} \quad +\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]. \end{aligned}\right\} \tag{285}$$

Im quasistationären Zustand $\left(\frac{d[B]}{dt} \approx 0;\ \text{vgl. Gl. (282)}\right)$ hat man an Stelle von Gl. (281) und (283):

$$[B] \approx \frac{k_1[A]}{k_1' + k_2}, \quad -\frac{d[A]}{dt} \approx \frac{d[C]}{dt} \approx \frac{k_1 k_2 [A]}{k_1' + k_2}. \tag{286}$$

Ist $k_2 \gg k_1'$, so geht dieser Fall in den ersten Fall, Gl. (279) bis (284), über; ist jedoch $k_2 \ll k_1'$, so wird

$$[B] = \frac{k_1}{k_1'}[A] = K[A], \quad -\frac{d[A]}{dt} \approx \frac{d[C]}{dt} \approx \frac{k_1 k_2}{k_1'}[A] = K k_2 [A], \tag{287}$$

wobei $K = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{[B]}{[A]}$ die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $A \rightleftharpoons B$ darstellt: Fall des vorgelagerten Gleichgewichts; der Zerfall des Zwischenkörpers ist geschwindigkeitsbestimmend; *Arrhenius*scher Zwischenkörper.

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

$$\log k = -\frac{A'}{T} + B = -\frac{A}{2{,}303\,R\,T} + B = -\frac{A}{4{,}574\,T} + \log H \qquad (288)$$

oder

$$k = H\,e^{-\frac{A}{RT}}, \quad \text{Formel von } Arrhenius; \qquad (289)$$

A Aktivierungsenergie (in cal/mol),
H Aktionskonstante oder Häufigkeitsfaktor, Stoßfaktor,
R Gaskonstante $= 1{,}9865 \frac{\text{cal}}{\text{grad mol}}$.

Für bimolekulare Gasreaktionen,

$$\frac{dx}{dt} = k^{II} c^2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{dx}{dt} = k^{II} c_1 c_2 \qquad (290)$$

[vgl. Gl. (273), (274)] steht der Faktor H mit der gaskinetischen Stoßzahl Z pro Zeiteinheit und Konzentrationseinheit im Zusammenhang; siehe die Gl. (37) und (42). Man hat

für ein einheitliches Gas, z.B. $2AB = A_2 + B_2$:

$$H = 2\alpha Z = 2 \cdot 2\alpha\,\sigma^2 \left(\frac{\pi\,R\,T}{M}\right)^{1/2}, \qquad (291)$$

α sterischer Faktor,
σ Molekeldurchmesser;
Konzentrationseinheit: Molekeln/cm³;

der Faktor 2 rührt daher, daß pro Stoß 2 Molekeln AB verschwinden. Mißt man σ in Å (10^{-8} cm), so wird Gl. (291) mit $R = 8{,}314 \cdot 10^7$ erg/(grad mol):

$$\left.\begin{aligned} H &= 6{,}46 \cdot 10^{-12} \alpha\,\sigma^2 \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad \text{und mit} \quad T = 298^\circ\,\text{K} \\ H &= 11{,}16 \cdot 10^{-11} \alpha\,\sigma^2 M^{-1/2}. \end{aligned}\right\} \qquad (292)$$

Ist die Konzentrationseinheit in Gl. (290) mol/cm³, so muß Gl. (292) mit $N_L = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ Molekeln/mol multipliziert werden (Dimension von k^{II} ist [Konzentration^{-1} · Zeit^{-1}]); also in diesem Falle:

$$\left.\begin{aligned} H &= 3{,}90 \cdot 10^{12} \alpha\,\sigma^2 \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad \text{und mit} \quad T = 298^\circ\,\text{K} \\ H &= 6{,}72 \cdot 10^{13} \alpha\,\sigma^2 M^{-1/2} [\text{cm}^3\,\text{mol}^{-1}\,\text{sec}^{-1}]. \end{aligned}\right\} \qquad (293)$$

Für die in der Chemie übliche Konzentrationseinheit mol/lit [Molekeldurchmesser in Å (10^{-8} cm)] muß Gl. (293) mit 10^{-3} multipliziert werden; also

$$\left.\begin{aligned} H &= 3{,}90 \cdot 10^{9} \cdot \alpha\,\sigma^2 \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad \text{und mit} \quad T = 298^\circ\,\text{K} \\ H &= 6{,}72 \cdot 10^{10} \cdot \alpha\,\sigma^2 M^{-1/2} [\text{lit mol}^{-1}\,\text{sec}^{-1}]. \end{aligned}\right\} \qquad (294)$$

Für Gasgemische, z.B. $A_2 + B_2 = 2AB$, gilt nach Gl. (42):

$$H = \alpha Z = 2\alpha\,\sigma_{12}^2 \left(\frac{2\pi\,R\,T}{M_r}\right)^{1/2}; \; M_r = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \text{ die sogenannte reduzierte Masse,} \qquad (295)$$

$\sigma_{12} = r_1 + r_2$, der mittlere Molekeldurchmesser,

Konzentrationseinheit: Molekeln/cm³.

Mißt man σ_{12} in Å (10^{-8} cm) und die Konzentrationseinheit in Molekeln/cm³, so wird mit $R = 8{,}314 \cdot 10^7$ erg/(grad mol):

$$\left.\begin{aligned} H &= 4{,}57 \cdot 10^{-12}\,\alpha\,\sigma_{12}^2 \left(\frac{T}{M_r}\right)^{1/2} \quad \text{und mit} \quad T = 298°\,\text{K} \\ H &= 7{,}89 \cdot 10^{-11}\,\alpha\,\sigma_{12}^2\,M_r^{-1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{296}$$

Für die Konzentrationseinheit mol/cm³:

$$\left.\begin{aligned} H &= 2{,}76 \cdot 10^{12}\,\alpha\,\sigma_{12}^2 \left(\frac{T}{M_r}\right)^{1/2} \quad \text{und mit} \quad T = 298°\,\text{K} \\ H &= 4{,}75 \cdot 10^{13}\,\alpha\,\sigma_{12}^2\,M_r^{-1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{297}$$

Für die übliche Konzentrationseinheit mol/lit [Molekeldurchmesser in Å (10^{-8} cm)]:

$$\left.\begin{aligned} H &= 2{,}76 \cdot 10^{9}\,\alpha\,\sigma_{12}^2 \left(\frac{T}{M_r}\right)^{1/2} \quad \text{und mit} \quad T = 298°\,\text{K} \\ H &= 4{,}75 \cdot 10^{10}\,\alpha\,\sigma_{12}^2\,M_r^{-1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{298}$$

Gl. (296), (297) und (298) werden mit 2 multipliziert, wenn $\frac{d[AB]}{dt}$ angegeben werden soll, da pro Stoß 2 Molekeln AB entstehen. Werden in den Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit [Gl. (290)] die Konzentrationen c_i und x durch die Partialdrucke p_i und p_x gemessen, so wird aus Gl. (290) mit $c_i = \frac{p_i}{RT}$ [Gl. (8)]

$$\frac{d\left(\frac{p_x}{RT}\right)}{dt} = k^{II}\,\frac{p_1}{RT} \cdot \frac{p_2}{RT} \quad \text{oder} \quad \frac{dp_x}{dt} = \left[\frac{k^{II}}{RT}\right] p_1 \cdot p_2;$$

daher muß man, wenn p in Atm bzw. in Torr gemessen wird [$R = 0{,}082$ lit Atm/(grad mol) bzw. 62,4 lit Torr/(grad mol)], Gl. (294) und (298) durch $0{,}082\,T$ bzw. $62{,}4\,T$ dividieren. (299)

Nach Gl. (288) soll $\log k$, gegen $1/T$ aufgetragen, eine Gerade ergeben. Da aber nach Gl. (291) bis (298) H ebenfalls von T abhängt:

$$\log H = 0{,}5 \log T + \log H', \tag{300}$$

allerdings erheblich weniger als k (nicht exponentiell), so erhält man durch Kombination von Gl. (288) und (294) bzw. (298) für bimolekulare Reaktionen [unter Berücksichtigung von Gl. (300)]:

$$\log k^{II} - 0{,}5 \log T = -\frac{A}{4{,}574\,T} + \log H' \tag{301}$$

mit $H' = 3{,}90 \cdot 10^9\,\alpha\,\sigma^2\,M^{-1/2}$ für einheitliche Gase bzw.

mit $H' = 2{,}76 \cdot 10^9\,\alpha\,\sigma_{12}^2\,M_r^{-1/2}$ für Gasgemische;

Molekeldurchmesser in Å (10^{-8} cm); Konzentrationseinheit: mol/lit.

Um eine Gerade zu erhalten, ist es also zweckmäßiger,

$$\log k^{II} - 0{,}5 \log T \text{ gegen } 1/T \text{ aufzutragen.} \tag{302}$$

Adsorptionsisotherme nach *Freundlich*.

$$\frac{x}{m} = B\,c^{1/n} \tag{303}$$

x ist die gesamte von einem Adsorbens der Masse m im Gleichgewicht mit einer Lösung der Konzentration c adsorbierte Menge (Adsorpt) des gelösten Stoffes (Adsorptiv); im allgemeinen versteht man unter

$x/m = a$: millimol Adsorpt pro 1 g Adsorbens, B: Konstante, n: Konstante (> 1),
c: mol/lit gelöste, zur Adsorption gelangende Substanz (Adsorptiv).

*Langmuir-Reichinstein*sche Adsorptionsisotherme.

$$a = \frac{x}{m} = \frac{z_s c}{b + c} \quad \text{oder} \quad a = \frac{x}{m} = \frac{z_s p}{b + p}, \tag{304}$$

a, x/m und c in der Bedeutung wie oben, p bedeutet bei Gasadsorption den Gasdruck des Adsorptivs, z_s ist der Sättigungswert der Adsorption, d. h. die Zahl der Adsorptionszentren (in Millimol Adsorptiv pro g Adsorbens) bei Absättigung der Oberfläche mit einer unimolekularen Schicht des Adsorpts; b ist eine Konstante, vgl. unter Gl. (319).

Bei enzymatischen Reaktionen hat sich oft die Reaktionsgleichung von *Michaelis* und *Menten* bewährt; sie ist analog Gl. (304) gebaut:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit } v = \frac{dx}{dt} = C\Phi \frac{[S]}{[S] + K_s} = C\varphi, \quad \varphi = \Phi \frac{[S]}{[S] + K_s}. \tag{305}$$

C = proportional einer Geschwindigkeitskonstanten (monomolekular),
[S] = freie Substratkonzentration (molar; großer Überschuß, daher praktisch gesamte vorhandene Substratkonzentration),
Φ = molare Konzentration des gesamten Ferments.

Die übrigen Größen können gedeutet werden:

a) (heterogen)
φ = Konzentration des an einem enzym-kolloiden Trägersystem adsorbierten Substrats, (306)
K_s = Konstante b der *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen;

b) (homogen)
φ = Konzentration einer Ferment-Substrat-Verbindung (Zwischenkörper; gebundenes Ferment),
K_s = Dissoziationskonstante des Gleichgewichtes (Affinitätskonstante):

Ferment-Substrat $\varphi \rightleftharpoons$ Ferment $(\Phi - \varphi)$ + Substrat [S]

$$\frac{(\Phi - \varphi) \cdot [S]}{\varphi} = K_s, \quad \varphi = \Phi \frac{[S]}{[S] + K_s}. \tag{307}$$

Beide Auffassungen haben sich vom mikroheterogenen Standpunkt aus als formal und inhaltlich identisch erwiesen.

Tritt insbesondere bei Ionenaustauschreaktionen, z.B. $A^- + BC^- = AB^- + C^-$, ein Zwischenkörper ABC^{--} auf, dessen Bildung geschwindigkeitsbestimmend ist, so bewährt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit die *Brönsted*-Gleichung für den primären Salzeffekt:

$$v = k\,[A^-]\,[BC^-]\,\frac{f_{A^-} f_{BC^-}}{f_{ABC^{--}}}, \text{ vgl. auch Bemerkung zu Aufgabe 200,} \tag{308}$$

worin f_i die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Stoffe bedeuten; siehe Gl. (230). Für diese gilt nach Gl. (233): $\log f_- = -0{,}5056\, z_-^2 \sqrt{\Gamma}$ (309)
und, da $z_{ABC^{--}} = z_{A^-} + z_{BC^-}$ ist,

$$\log \frac{f_{A^-} f_{BC^-}}{f_{ABC^{--}}} = +\, 2 \cdot 0{,}5056\, z_{A^-} \cdot z_{BC^-} \cdot \sqrt{\Gamma} \tag{310}$$

für sehr verdünnte Lösungen; somit:

$$\log v = \log v_0 + 1{,}0112 \cdot z_{A^-} z_{BC^-} \cdot \sqrt{\Gamma}. \tag{311}$$

Einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten solcher bimolekularer Austauschreaktionen, z. B. Y + CA = YA + C, und der Affinität des Reaktanten (Y) zu dem ausgetauschten Stoff (A), d.h. der Dissoziationskonstanten $K_{YA} = \frac{[A][Y]}{[YA]}$ des Stoffes YA gibt in manchen Fällen die *Brönsted*-Beziehung:

$$\vec{k} = g\, K_{YA}^{\alpha}\ (1 > \alpha > 0) \tag{312}$$

$$\overleftarrow{k'} = g'\, K_{YA}^{1-\alpha}; \tag{313}$$

sie hat sich vor allem für die Basen- und Säuren-Katalyse mit einem Proton, H^+, als A bewährt ($Y + CH^+ = YH^+ + C$).

Hierbei ist im Sinne von *Brönsted* allgemein unter einer Base ein Protonen-Acceptor (neutral oder Ion) und unter einer Säure ein Protonen-Donator (neutral oder Ion) zu verstehen. K_{YA} ist in diesem Sinne die Dissoziationskonstante einer Säure.

1. Fall: Neutrale Base $\underset{\text{Base}}{B} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Säure}}{BH^+}$ $(A = H^+;\ Y = B)$.

Hierbei ist B eine neutrale (nichtionisierte) Base, wie z.B. NH_3 oder H_2O, und BH^+ eine geladene (ionisierte) Säure, wie z.B. NH_4^+, H_3O^+.

Die Austauschreaktion läßt sich schreiben:

$$B + XH \rightleftharpoons BH^+ + X^-$$

mit XH bzw. X^- als Substrat und mit

$$K_{YA} = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}, \text{ z. B. } \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}. \tag{314}$$

Von links nach rechts Basenkatalyse [Gl. (312)], von rechts nach links Säurekatalyse [Gl. (313)]!

2. Fall: Geladene Base $\underset{\text{Base}}{B^-} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Säure}}{BH}$ $(A = H^+;\ Y = B^-)$

Hierbei ist B^- eine geladene (ionisierte) Base, wie z.B. Acetation, und BH eine neutrale (undissoziierte) Säure, wie z.B. Essigsäure.

Die Austauschreaktion läßt sich hier schreiben:

$$B^- + XH \rightleftharpoons BH + X^-$$

mit XH bzw. X^- als Substrat und mit

$$K_{YA} = \frac{[B^-][H^+]}{[BH]} = K_S, \tag{315}$$

d.i. die Dissoziationskonstante einer gewöhnlichen Säure. Von links nach rechts Basenkatalyse [Gl. (312)], von rechts nach links Säurekatalyse [Gl. (313)]!

Für den 2. Fall einer negativ geladenen Base bedarf die *Brönsted*-Beziehung (312) und (313) noch einer Erweiterung durch einen statistischen Faktor q/p, in welchem p

die Zahl der abgebbaren (dissoziierbaren) Protonen der Säure BH und q die Zahl der Stellen der Base B^- bedeutet, an die ein Proton angelagert werden kann; also

$$\frac{\vec{k}}{q} = g\left(\frac{q}{p} K_{YA}\right)^{-\alpha} \quad \text{(Basenkatalyse)}, \tag{316}$$

$$\frac{\overleftarrow{k'}}{p} = g'\left(\frac{q}{p} K_{YA}\right)^{1-\alpha} \quad \text{(Säurekatalyse)}. \tag{317}$$

Die Dissoziationskonstante K_{YA} für den 1. Fall (neutrale Base), Gl. (314), – exakter H_3O^+ statt H^+ – hängt mit der Dissoziationskonstante einer gewöhnlichen Base

$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}, \quad \text{z. B.} \quad \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]},$$

durch die Beziehung zusammen:

$$K_{YA} K_B = [H^+][OH^-] = k_{H_2O},$$

$$K_{YA} = \frac{k_{H_2O}}{K_B}, \tag{318}$$

wobei $k_{H_2O} \approx 0{,}8 \cdot 10^{-14}$ (mol/lit)^2 das Ionenprodukt des Wassers bedeutet (Werte siehe Aufgabe 130).

Oberflächenbestimmung durch Messung der Adsorptionsisothermen

$$O_a = z_s\, q_M\, N_L, \tag{319}$$

O_a = spezifische adsorbierende Oberfläche (pro g Adsorbens),

z_s = Zahl der Adsorptionszentren (in Millimol Adsorptiv pro g Adsorbens) der *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen (304): $a = z_s \frac{p}{b+p}$ mit a, der Menge Adsorpt (in Millimol pro g Adsorbens) und p, dem Gasdruck des Adsorptivs; b ist eine Konstante, nämlich gleich dem Druck, bei dem gerade die Hälfte der Zentren z_s abgesättigt ist; $1/b$ ist daher ein (temperaturabhängiges) Maß für die Stärke der Adsorptionskraft der Zentren.

q_M = Flächenbedarf einer adsorbierten Molekel,

N_L = *Loschmidt*sche Konstante = $6{,}024 \cdot 10^{20}$ Molekeln/millimol,

$$O_a = \alpha\, O_s, \tag{320}$$

O_s = Zugängliche spezifische Oberfläche (pro g Adsorbens),

$\alpha = O_a/O_s$ = der adsorbierende Bruchteil der Oberfläche (von der insgesamt zugänglichen).

$$q_M = \pi r_M^2 = 1{,}21 \left(\frac{V_{Mol}}{N_L}\right)^{2/3} [\text{cm}^2] \tag{321}$$

= Flächenbedarf für eine einzelne kugelförmige Molekel, mit

$$V_{Mol} = \frac{M}{\varrho},$$

ϱ = Dichte des Adsorptivs (meist im flüssigen Zustand).

$$q_M = 3{,}46\, r_M^2 = 1{,}33 \left(\frac{V_{Mol}}{N_L}\right)^{2/3} \tag{322}$$

= Flächenbedarf einer Molekel in dichtester Kugelpackung (= Fläche eines regulären Sechsecks, das dem Kreis mit dem Molekelradius r_M umbeschrieben ist).

Zur Bestimmung von z_s aus der *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen formt man diese um:

a) $$1/a = 1/z_s + b/p\,z_s\,, \tag{323}$$

eine Gerade im $1/a \to 1/p$-Diagramm; der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse ($1/p = 0$) gibt $1/z_s$.

b) $$p/a = p/z_s + b/z_s\,, \tag{324}$$

eine Gerade im $p/a \to p$-Diagramm; die Neigung der Geraden gibt $1/z_s$.

Die *Langmuir*sche Adsorptionsisotherme ist nur einwandfrei verwendbar, wenn die Adsorptionsisotherme einem Sättigungswert zustrebt. Meist zeigt aber die Adsorptionsisotherme durch Anlagerung weiterer Molekelschichten und Übergang zur Kapillarkondensation einen $\sim$-förmigen Verlauf. In diesem Fall verwendet man die Adsorptionsisotherme von *Brunauer, Emmett* und *Teller* (BET-Methode):

$$a = \frac{z_s c\,x}{1-x}\,\frac{1-(n+1)\,x^n + n\,x^{n+1}}{1+(c-1)\,x - c\,x^{n+1}}\,, \tag{325}$$

worin $x = p/p_0$ ist[1]) und p_0 den Dampfdruck (Sättigungsdruck) des reinen Adsorptivs bedeutet. c ist eine Konstante[1]), n die Zahl der je Adsorptionszentrum adsorbierten Molekeln ($n = 1$ für unimolekulare Bedeckung der adsorbierenden Oberfläche); a und z_s wie unter Gl. (319).

Für $p \ll p_0$ und $n = 1$ folgt aus Gl. (325), da normalerweise $c \gg 1$ ist, durch Ausmultiplizieren unter Vernachlässigung der 2. und 3. Potenz von x:

$$a = z_s \frac{c\,p/p_0}{1 + c\,p/p_0}\,, \tag{326}$$

also nach Multiplikation von Zähler und Nenner mit $p_0/c = b$ die *Langmuir*sche Form der Adsorptionsisothermen [Gl. (304)].

Für $n \to \infty$ und $p \ll p_0$ folgt aus Gl. (325):

$$a = \frac{z_s c\,p/p_0}{(1 - p/p_0)\,[1 + (c-1)\,p/p_0]}\,. \tag{327}$$

Für die Auswertung dieser Formel ist wichtig, daß die Grenzkurve ($n \to \infty$) für $p \ll p_0$ schon mit $n = 4$ oder 5 erreicht wird.

Man kann also für $\sim$-förmige Adsorptionsisothermen z_s durch Auswertung von Gl. (327) für kleine p-Werte ($p \ll p_0$) ermitteln, insbesondere nach Umformung von Gl. (327):

$$\frac{p}{a\,(p_0 - p)} = \frac{c-1}{z_s c}\,p/p_0 + \frac{1}{z_s c}\,; \tag{328}$$

das ist eine Gerade im $p/a\,(p_0 - p) \to p/p_0$-Diagramm.

Man erhält z_s entweder durch Addition der Neigung $\frac{c-1}{z_s c} = \nu$ der Geraden und des Ordinatenabschnitts $\frac{1}{z_s c} = \beta$ auf der Ordinatenachse ($p/p_0 = 0$):

$$z_s = \frac{1}{\nu + \beta} \tag{329}$$

oder durch Extrapolation der Geraden Gl. (328) auf $p/p_0 = 1$; der Ordinatenabschnitt an dieser Stelle ist $1/z_s$. (330)

Daraus läßt sich auch c bestimmen. Will man noch n gewinnen, so setzt man das gewonnene z_s und c in Gl. (325) ein und paßt mit n als einzigem Parameter die gegebene Experimentaladsorptionsisotherme möglichst genau an.

---

[1]) x hat also den Charakter eines Molenbruches; x und c sind **nicht** identisch mit den gleichbezeichneten Größen der *Freundlich*schen und *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen, Gl. (303) und (304).

Photochemische Reaktionen

$$U_q = N_L\, h\, \nu = N_L\, h\, c/\lambda = N_L\, h\, c\, \tilde{\nu}$$

Frequenzgesetz von *Planck* und *Einstein* (331)

für die Größe des Energiequantums U_q pro mol (photochemisches Äquivalent)
für Licht von der Frequenz ν oder
der Wellenlänge λ oder der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$.

N_L $= 6{,}02368 \cdot 10^{23}$ Molekeln pro mol (*Loschmidt*sche Konstante),
h $= 6{,}6252 \cdot 10^{-27}$ erg·sec *Planck*sches Wirkungsquantum,
c $= 2{,}99792 \cdot 10^{10}$ cm/sec Lichtgeschwindigkeit,
$N_L\, h\, c$ $= 1{,}19641 \cdot 10^{8}$ erg cm/mol,
$= 2{,}85846$ cal cm/mol,
$= 1{,}23987 \cdot 10^{-4}$ Elektronenvolt cm/val (Äquivalent), $\Bigg\} = Z$

$$\left. \begin{aligned} U_q = N_L\, h\nu = N_L\, h\, c/\lambda &= \frac{1{,}196 \cdot 10^{16}}{\lambda\,(\text{Å})}\ \text{erg/mol} = 1\ \text{Einstein} = 1\ \text{Molquant} \\ &= \frac{2{,}858 \cdot 10^{8}}{\lambda\,(\text{Å})}\ \text{cal/mol}, \end{aligned} \right\} \quad (332)$$

wobei λ in Ångström gemessen wird.
Ist $\{n_r\}$ die Zahl der Mole eines Reaktionsteilnehmers, die durch $\{n_q\}$ Molquanten absorbierten Lichtes umgesetzt worden sind, und $U_{abs} = \{n_q\} \cdot U_q$, ist die während der chemischen Umsetzung absorbierte Lichtenergie, so heißt

$$\varphi = \frac{\{n_r\}}{\{n_q\}} \text{ die Quantenausbeute der Reaktion,} \quad (333)$$

mit

$$\{n_q\} = \frac{U_{abs}}{N_L\, h\nu} = \frac{U_{abs}\,\lambda}{N_L\, h\, c}\,. \quad (334)$$

Somit

$$\varphi = \frac{\{n_r\}\, N_L\, h\, c}{U_{abs}\,\lambda} = \frac{1{,}196 \cdot 10^{16}\, \{n_r\}}{U_{abs}\,\lambda} \quad \text{mit } U_{abs} \text{ in erg/mol; } \lambda \text{ in Å,} \quad (335)$$

$$= \frac{2{,}858 \cdot 10^{8}\, \{n_r\}}{U_{abs}\,\lambda} \quad \text{mit } U_{abs} \text{ in cal/mol; } \lambda \text{ in Å.} \quad (336)$$

Das photochemische Äquivalentgesetz (photochemisches Grundgesetz) von *Einstein* fordert, daß ein absorbiertes Lichtquant gerade die Elementarreaktion (Primärreaktion) eines Elementarteilchens der chemischen Reaktion verursacht; also $\varphi = 1$. (337)

Tatsächlich kann aber φ, insbesondere bei Kettenreaktionen, wesentlich größer als 1 sein, da durch eine Primärreaktion Folgereaktionen ausgelöst werden können. φ kann auch kleiner als 1 sein, z.B. wenn nur ein Teil des absorbierten Lichtes chemische Primärreaktionen auslöst, ein anderer Teil aber durch Stöße zweiter Art in Wärme umgesetzt wird. (338)

$U = m\, c^2$ (*Einstein*sche Masse-Energie-Beziehung); (339)
m = Masse in g,
$c^2 = 8{,}987524 \cdot 10^{20}$ erg/g $= Y$ (*Einstein*sche Konstante),
U = Energie in erg.

Heterogene Gasreaktionen an Katalysatoren.

Unter der Annahme, daß die gasförmigen Reaktionsteilnehmer am Katalysator nach *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen, Gl. (304), adsorbiert werden, ergeben sich die folgenden Gleichungen für den Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit, $\frac{dx}{dt} = v$, mit dem Druck p:

1. Reaktionen mit einem Ausgangsstoff (ohne Adsorption der Reaktionsprodukte).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{1+bp}, \quad k \text{ und } b \text{ sind Konstanten;} \tag{340}$$

also $\frac{dx}{dt}$ ist proportional dem Bruchteil der durch Adsorption des Ausgangsstoffes bedeckten Oberfläche.

Bei kleinen Drucken (schwache Adsorption) ist $bp \ll 1$, also

$$\frac{dx}{dt} = kp \quad \text{von erster Ordnung.} \tag{341}$$

Bei genügend hohen Drucken (starke Adsorption) ist $bp \gg 1$, also

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{b} = \text{konstant} \quad \text{von nullter Ordnung, vgl. Gl. (278).} \tag{342}$$

Bei mittelstarker Adsorption kann demnach die allgemeine Gleichung auch geschrieben werden:

$$\frac{dx}{dt} = k p^{1/n} \tag{343}$$

mit n zwischen 1 und ∞, entsprechend der *Freundlich*schen Absorptionsisothermen Gl. (303).

2. Bimolekulare Reaktionen mit zwei Ausgangsstoffen: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional dem Produkt der Oberflächenanteile der adsorbierten Ausgangsstoffe.

Bei kleinen Drucken und schwacher Adsorption der beiden Reaktionsteilnehmer:

$$\frac{dx}{dt} = k p_A p_B. \tag{344}$$

Wird der Ausgangsstoff A mittelstark bis stark adsorbiert, der Ausgangsstoff B dagegen schwach, so beansprucht A gemäß der *Langmuir*-Adsorptionsisothermen Gl. (304) den Oberflächenanteil

$$O_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A},$$

und für B bleibt der Rest

$$1 - O_A = \frac{1}{1 + b_A p_A},$$

der von B gemäß Gl. (341) proportional dem Partialdruck p_B bedeckt ist; also

$$O_B = \frac{p_B}{1 + b_A p_A},$$

und somit:

$$\frac{dx}{dt} = k' O_A O_B = \frac{k p_A p_B}{(1 + b_A p_A)^2};\tag{345}$$

also bei sehr starker Adsorption von A ($b_A p_A \gg 1$):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 p_B}{p_A} \quad \text{(Reaktionshemmung durch A).}\tag{346}$$

Bei höheren Drucken muß auch für die schwach adsorbierte Komponente B der Faktor $k p_B$ in Gl. (341) durch den Faktor $\frac{k p_B}{1 + b_B p_B}$ Gl. (340) ersetzt werden, so daß Gl. (346) in

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{p_B}{p_A} \frac{1}{1 + b_B p_B}\tag{347}$$

übergeht.

Andere Fälle lassen sich entsprechend den obigen Gedankengängen leicht ableiten; vgl. auch: *C. N. Hinshelwood,* Reactionkinetics, Oxford Press, Oxford; *G.-M. Schwab,* Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, Springer, Berlin.

*Aufgabe 173

Bei der Reduktion von $KMnO_4$ mit überschüssiger Oxalsäure, $H_2C_2O_4$, in Gegenwart von Mangan(II)-Salzen ist der Zerfall einer Oxalomangan(III)-Säure reaktionsbestimmend. *A. Skrabal* erhielt folgende Meßreihe bei 14°C:

Zeit in Min.	Konzentration an Unzersetztem in willkürlichen Einheiten		
t	$(a - x)$	$\log (a - x)$	$1/(a - x)$
0	54,0	1,7324	$18{,}52 \cdot 10^{-3}$
10	40,14	1,6036	$24{,}91 \cdot 10^{-3}$
19	30,60	1,4857	$32{,}68 \cdot 10^{-3}$
28	23,40	1,3692	$42{,}74 \cdot 10^{-3}$
35	19,02	1,2792	$52{,}58 \cdot 10^{-3}$
42	15,48	1,1898	$64{,}60 \cdot 10^{-3}$
54	10,68	1,0286	$93{,}63 \cdot 10^{-3}$
60	8,94	0,9513	$111{,}86 \cdot 10^{-3}$
66	7,48	0,8739	$133{,}69 \cdot 10^{-3}$
75	5,81	0,7642	$172{,}12 \cdot 10^{-3}$
∞	0		

a) Man zeige graphisch durch Auftragen der Logarithmen und der Reziproken der Konzentration gegen die Zeit, daß die Reaktion von erster Ordnung und nicht zweiter Ordnung ist, b) man bestimme durch graphische Mittelung den Wert der Reaktionskonstanten und die Halbwertszeit, c) man bestimme rechnerisch einen möglichst gut gemittelten Wert der Reaktionskonstanten, indem man z. B. den 1. und den 6., den 2. und den 7. Meßwert usw. kombiniert und über die 6 erhaltenen Werte mittelt. Haben die Werte einen Gang?

Lösung 173. Nach Gl. (271) gilt für die erste Ordnung:

$$\ln(a - x) = \ln a - k^{\mathrm{I}} t \quad \text{oder} \quad \log(a - x) = \log a - 0{,}4343 k^{\mathrm{I}} t.\tag{a}$$

Demnach müssen die Logarithmen der Konzentration an Unzersetztem, gegen die Zeit aufgetragen, eine Gerade ergeben, deren Neigung den Wert $0{,}4343\,k^{\mathrm{I}}$ hat.

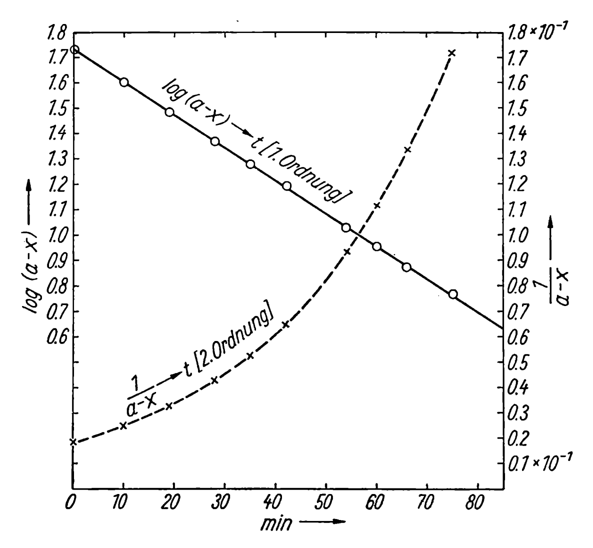


Bild 21. Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionskonstanten der Reduktion von $KMnO_4$ durch Oxalsäure

Nach Gl. (273) gilt für die zweite Ordnung:

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + k^{\mathrm{II}}\,t\,. \qquad \text{(b)}$$

Danach sollten die Reziproken der Konzentration an Unzersetztem, gegen die Zeit aufgetragen, eine Gerade ergeben, deren Steigung den Wert k^{II} hat.

In Bild 21 wurden diese beiden Kurven aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß die **Reaktion erster Ordnung** ist, da nur die Auftragung $\log(a-x)$ gegen die Zeit eine Gerade ergibt, und zwar eine Gerade ohne merklichen Gang. Die Neigung der Geraden erhält man aus zwei Ablesungen, z. B. für $\log(a-x) = 1{,}700$, $t = 2{,}50$ min und für $\log(a-x) = 0{,}870$, $t = 66{,}50$ min. Also

$$\frac{1{,}700 - 0{,}870}{66{,}50 - 2{,}50} = 0{,}01297 = 0{,}4343 \cdot k^{\mathrm{I}},$$

$$\boldsymbol{k^{\mathrm{I}} = 0{,}02986\ \mathrm{min}^{-1};} \qquad \text{(c)}$$

und nach Gl. (272):

$$\boldsymbol{T^{\mathrm{I}}} = \frac{\log 2}{0{,}01297} = \mathbf{23{,}21\ min.}$$

Die rechnerische Behandlung ergibt nach Gl. (271):

$$(1,6) \qquad \frac{\log(a-x_1) - \log(a-x_2)}{t_2 - t_1} = \frac{1{,}7324 - 1{,}1898}{42 - 0} = 0{,}01292\,,$$

$$(2,7) \qquad \frac{1{,}6036 - 1{,}0286}{54 - 10} = 0{,}01307,$$

$$(3,8) \qquad \frac{1{,}4857 - 0{,}9513}{60 - 19} = 0{,}01303\,,$$

$$(4,9) \qquad \frac{1{,}3692 - 0{,}8739}{66 - 28} = 0{,}01303\,,$$

$$(5,10) \qquad \frac{1{,}2792 - 0{,}7642}{75 - 35} = 0{,}01287,$$

Mittelwert: $0{,}01298 = 0{,}4343\,k^{\mathrm{I}}$ $\quad\boldsymbol{k^{\mathrm{I}} = 0{,}02988\ \mathrm{min}^{-1}}$.

Ein Gang in den Werten ist nicht zu erkennen.

*Aufgabe 174

Für die Verseifung des Diacetats des Acetaldehydhydrats (Äthylidendiacetat) unter der katalytischen Wirkung von H^+-Ionen,

$$(CH_3COO)_2CHCH_3 + H_2O = 2\,CH_3COOH + CH_3CHO$$

erhielt *A. Skrabal* in wässeriger 0,1 m-Lösung des Esters bei einer HCl-Konzentration von 0,05 mol/lit und bei einer Temperatur von 25°C die folgende Meßreihe, worin t die Zeit in min und x die Konzentration der bei der Reaktion gebildeten Essigsäure in mol/lit bedeutet:

t	x	t	x
0	0,021 60	1640	0,101 80
40	0,034 75	2093	0,115 20
120	0,039 40	2818	0,132 70
240	0,045 70	3403	0,144 75
420	0,054 35	4543	0,161 35
660	0,064 95	6369	0,179 15
1400	0,093 95	8769	0,190 50

Man ermittle graphisch durch Auftragen der Logarithmen und der Reziproken der Konzentration an Unzersetztem gegen die Zeit die Ordnung der Reaktion (vgl. Aufgabe 173) und bestimme durch graphische Mittelung den Wert der Reaktionskonstanten und die Halbwertzeit.

Lösung 174. Da der Ester pro mol zwei Mole Essigsäure bei der Verseifung ergibt, ist die Anfangskonzentration a (an unzersetzter Essigsäure im Ester) $a = 2 \cdot 0{,}1 = 0{,}2$ mol/lit, wenn man die Konzentration x der Essigsäure als Reaktionsvariable nimmt. Also ist $(a - x) = 0{,}2 - x$ in Gl. (271) und (273). Somit gewinnt die Tabelle folgendes Aussehen:

t	$a - x$	$\log (a - x)$	$1/(a - x)$
0	0,178 40	0,2514 — 1	5,605
40	0,165 25	0,2181 — 1	6,051
120	0,160 60	0,2057 — 1	6,226
240	0,154 30	0,1884 — 1	6,481
420	0,145 65	0,1633 — 1	6,865
660	0,135 05	0,1305 — 1	7,404
1400	0,106 05	0,0255 — 1	9,429
1640	0,098 20	0,9921 — 2	10,18
2093	0,084 80	0,9284 — 2	11,79
2818	0,067 30	0,8280 — 2	14,86
3403	0,055 25	0,7423 — 2	18,10
4543	0,038 65	0,5871 — 2	25,87
6369	0,020 85	0,3191 — 2	47,96
8769	0,009 50	0,9777 — 3	105,26

Trägt man einerseits $\log(a - x)$, andererseits $1/(a - x)$ graphisch gegen die Zeit auf (siehe Bild 22), so erkennt man ohne weiteres, daß es sich um eine **Reaktion erster Ordnung** handelt. Aus zwei Ablesungen der gemittelten Kurve, z.B. $\log(a - x) = 0{,}160 - 1$ bei $t = 450$ min und $\log(a - x) = 0{,}330 - 2$ bei $t = 6325$ min, erhält man nach Gl. (271):

$$\frac{0{,}160 - 1 - (0{,}330 - 2)}{6325 - 450} = 1{,}412 \cdot 10^{-4} = 0{,}4343\,k^{\mathrm{I}},$$

$$\boldsymbol{k^{\mathrm{I}} = 3{,}255 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{min}^{-1}}; \quad \text{nach Gl. (272)} \quad \boldsymbol{T^{\mathrm{I}}} = \frac{\log 2}{1{,}412 \cdot 10^{-4}} = \mathbf{2155\ min}.$$

Bemerkung: Der erste Punkt der Meßreihe fällt stark heraus und etwas auch der zweite Punkt. Man findet dies öfters in solchen Meßreihen. Sehr oft ist dies darauf zurückzuführen, daß einige Verunreinigungen mit einer anderen Geschwindigkeit abreagieren. Nach ihrem Verschwinden wird dann der Kurvenverlauf regelmäßig.

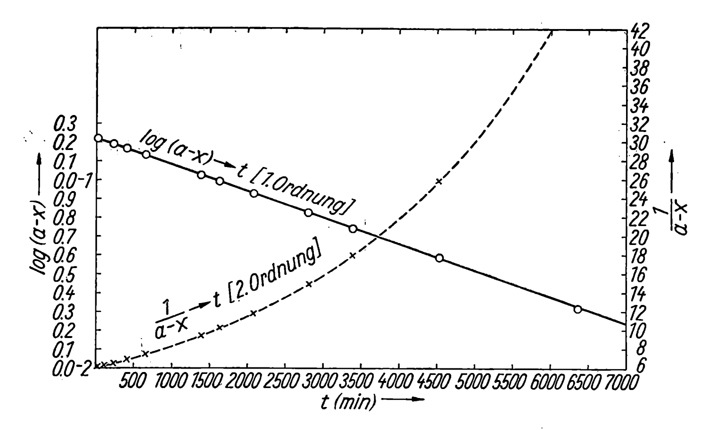


Bild 22. Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionskonstanten für eine Verseifung (1. Ordnung)

Die vorliegende Reaktion ist, wie die Reaktionsgleichung anzeigt, eine bimolekulare Reaktion. Trotzdem ist der Reaktionsablauf erster Ordnung, weil er im wässerigen Medium stattfindet. Die Reaktionskomponente H_2O ist dann in so großem Überschuß vorhanden, daß ihre Konzentration während des Reaktionsablaufs praktisch nicht abnimmt. Durch diese Versuchsanordnung wird also die Ordnung in bezug auf einen einzelnen Reaktionsteilnehmer, nämlich den Ester bestimmt. Bei komplizierteren Reaktionen mit vielen Reaktionsteilnehmern, z.B. Redoxreaktionen, ist die Ermittelung der Ordnung in bezug auf die einzelnen Reaktanten wichtiger als die Ermittelung der Gesamtordnung.

*Aufgabe 175

Bei der Verseifung von Propionsäureäthylester in alkalischer wässeriger Lösung bei 20°C,

$$\text{Ester} + OH^- = \text{Propionat-Ion} + \text{Äthylalkohol},$$

$$C_2H_5 \cdot COO - C_2H_5 + OH^- = C_2H_5 \cdot COO^- + C_2H_5OH,$$

wobei die Anfangskonzentrationen von Ester und Natronlauge gleich hoch, nämlich $a = 0{,}025$ mol/lit waren, wurde die folgende Meßreihe erhalten (Konzentration in mol/lit):

t [min]	Ester-Konzentration $a - x$	t [min]	Ester-Konzentration $a - x$
0	$25{,}00 \cdot 10^{-3}$	60	$3{,}01 \cdot 10^{-3}$
5	$15{,}53 \cdot 10^{-3}$	80	$2{,}32 \cdot 10^{-3}$
10	$11{,}26 \cdot 10^{-3}$	100	$1{,}89 \cdot 10^{-3}$
20	$7{,}27 \cdot 10^{-3}$	120	$1{,}60 \cdot 10^{-3}$
40	$4{,}25 \cdot 10^{-3}$	150	$1{,}29 \cdot 10^{-3}$
		180	$1{,}09 \cdot 10^{-3}$

Man bestimme durch graphische Auftragung [$\log(a - x)$ gegen t und $1/(a - x)$ gegen t] Reaktionsordnung, Geschwindigkeitskonstante und Halbwertszeit der Reaktion. Nach welcher Zeit ist die Konzentration des Esters nur noch 1% der Ausgangskonzentration?

Lösung 175. Aus den Versuchsdaten gewinnt man $\log(a - x)$ und $1/(a - x)$ in folgender Tabelle:

t [min]	$\log(a - x)$	$1/(a - x)$	t [min]	$\log(a - x)$	$1/(a - x)$
0	0,3979 — 2	40,0	60	0,4786 — 3	332
5	0,1912 — 2	64,4	80	0,3655 — 3	431
10	0,0515 — 2	88,8	100	0,2765 — 3	529
20	0,8615 — 3	138	120	0,2041 — 3	625
40	0,6284 — 3	235	150	0,1106 — 3	775
			180	0,0374 — 3	917

Die graphische Auftragung (vgl. Bild 23) läßt eindeutig erkennen, daß es sich um eine **Reaktion zweiter Ordnung** handelt. Aus zwei Ablesungen der graphisch gemittelten Kurve, z. B. $1/(a - x_1) = 185$ bei $t_1 = 30$ min, $1/(a - x_2) = 780$ bei $t_2 = 152$ min, gewinnt man nach Gl. (273) mit

$$k^{II} = \frac{1/(a - x_2) - 1/(a - x_1)}{t_2 - t_1}:$$

$$\frac{780 - 185}{152 - 30} = \mathbf{4{,}88} = \boldsymbol{k^{II}}. \quad \text{(a)}$$

Die Halbwertszeit wird nach Gl. (273):

$$\boldsymbol{T^{II}} = \frac{1}{k^{II}\, a} = \frac{1}{4{,}88 \cdot 0{,}025} = \mathbf{8{,}20\ min}. \quad \text{(b)}$$

Mit Gl. (273): $1/(a - x) = 1/a + k^{II} t$ erhält man, wenn $(a - x) = a/100$ gesetzt wird:

$$\boldsymbol{t} = \frac{99}{k^{II}\, a} = \frac{99}{4{,}88 \cdot 0{,}025} = \mathbf{811\ min}. \quad \text{(c)}$$

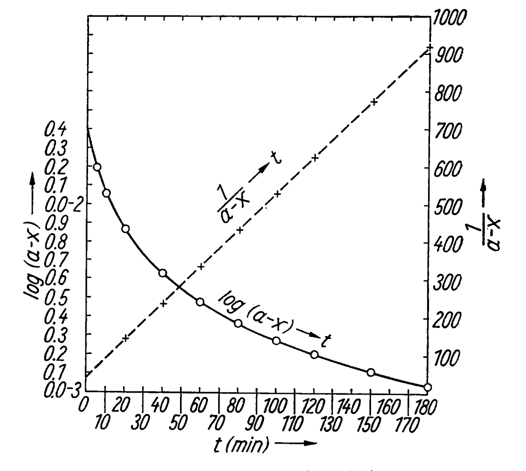


Bild 23. Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionskonstanten für eine Verseifung (2. Ordnung)

Bemerkung. Durch Alkalien werden bekanntlich Speisefette und Speiseöle als Fettsäureglyzerinester in ähnlicher Weise zerlegt (verseift). Dies ist bei der Reinigung mit Sodalösung von Behältern, die zur Aufnahme von Fetten dienen, zu beachten. Solche Behälter müssen nach der Behandlung mit Soda sorgfältig ausgespült werden, da andernfalls neuerdings eingefülltes Fett an der Oberfläche verseift wird.

*Aufgabe 176

Die Rohrzuckerinversion in wässeriger Lösung,

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\, C_6H_{12}O_6 \text{ (Glukose + Fructose oder Invertzucker)},$$

läuft unter der Katalyse von H^+-Ionen (oder genauer H_3O^+-Ionen) nach der ersten Ordnung ab. Die Geschwindigkeitskonstante k^I ist angenähert proportional der H^+-Ionenkonzentration; in 0,5 n HCl bei 25°C ist $k^I = 2{,}17 \cdot 10^{-3}$ [min^{-1}]. Die spezifische Drehung der Rohrzuckerlösung ist $[\varphi_1]^\lambda_\vartheta = \frac{100\,\varphi}{L c} = +66{,}45 \frac{\text{Grad}}{\text{dm} \cdot \text{g/cm}^3}$ bei 25°C für die Na-D-Linie (5893 Å); die spezifische Drehung des Invertzuckers unter den gleichen Bedingungen ist $[\varphi_2]^\lambda_\vartheta = -21{,}5 \frac{\text{Grad}}{\text{dm} \cdot \text{g/cm}^3}$. Die Inversion wird mit einer Lösung von $a = 20$ g Rohrzucker in 100 cm³ Lösung a) in 0,5 n HCl und b) in 0,25 n HCl angesetzt und die Drehung in einem Polarimeter mit $L = 1{,}5$ dm Küvettenlänge gemessen. Dreh-

winkel $\varphi = \frac{[\varphi]_\vartheta^\lambda L c}{100}$ setzt sich in Gemischen additiv aus den Drehwinkeln der Mischkomponenten zusammen.

φ = Drehwinkel in Grad, L = Küvettenlänge in dem, c = Gramm optisch aktiver Substanz in 100 cm³ Lösung.

Wie groß ist die Konzentration an Rohr- und Invertzucker und der Drehwinkel in den beiden Zuckerlösungen 12 Stunden nach Beginn der Versuche?

Lösung 176. Nach Gl. (271) hat man

$$\log(a - x) = \log a - 0{,}4343\, k^{\mathrm{I}}\, t \tag{a}$$

mit $a = 20$ g/100 cm³ Lsg., und $k^{\mathrm{I}} = 2{,}17 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{min}^{-1}$ im Falle (a)
$= 1{,}085 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{min}^{-1}$ im Falle (b)

sowie $t = 12 \cdot 60 = 720$ min.

Hieraus die Konzentration an Rohrzucker $(a - x)$:

a) $\log(a - x) = 1{,}30103 - 0{,}4343 \cdot 2{,}17 \cdot 10^{-3} \cdot 720 = 0{,}6225$; $\boldsymbol{a - x = 4{,}19}$ **g/100 cm³ Lsg.,**

wo $x = 20 - 4{,}19 = 15{,}81$ g/100 cm³ Lsg. die Konzentration an umgesetztem Rohrzucker bedeutet. Da dieser Rohrzucker nach der eingangs erwähnten Reaktionsgleichung mit H_2O zu Invertzucker hydrolysiert wird, folgt für die Konzentration y des entstandenen Invertzuckers:

$$y = x\,\frac{M_{\mathrm{Rohrzucker}} - M_{\mathrm{H_2O}}}{M_{\mathrm{Rohrzucker}}} = x\,\frac{342{,}3 + 18{,}0}{342{,}3} = 1{,}0526\,x \tag{b}$$

Also hier: $\boldsymbol{y} = 1{,}0526 \cdot 15{,}81 =$ **16,64 g/100 g Lsg.**

Da sich die optische Drehung eines Gemisches aus den Drehungen seiner Komponenten additiv zusammensetzt und da die Drehungen, wie oben angeführt $\left(\varphi_{\mathrm{i}} = \frac{[\varphi_{\mathrm{i}}]_\vartheta^\lambda L \cdot c_{\mathrm{i}}}{100}\right)$, proportional den Konzentrationen c_{i} der entsprechenden Komponenten sind, so hat man

$$\boldsymbol{\varphi} = \frac{L}{100}\left([\varphi_1]\,c_1 + [\varphi_2]\,c_2\right) = \frac{L}{100}\left\{[\varphi_1](a - x) + [\varphi_2]\,y\right\} \qquad (L = 1{,}5\,\mathrm{dm}) \tag{c}$$

$$= \frac{1{,}5}{100}\,[+66{,}45 \cdot 4{,}19 + (-21{,}5) \cdot 1{,}0526 \cdot 15{,}81] = \mathbf{-1{,}191\ Grad = -71{,}5\ Winkelminuten.}$$

b) $$\log(a - x) = 1{,}30103 - 0{,}4343 \cdot 1{,}085 \cdot 10^{-3} \cdot 720 = 0{,}9618,$$

$$\boldsymbol{a - x} = \mathbf{9{,}16\ g/100\ cm^3\ Lsg.}$$

$$x = 20 - 9{,}16 = 10{,}84\ \mathrm{g/100\ cm^3\ Lsg.}$$

$$\boldsymbol{y} = 1{,}0526 \cdot x = 1{,}0526 \cdot 10{,}84 = \mathbf{11{,}41\ g/100\ cm^3\ Lsg.}$$

$$\boldsymbol{\varphi} = \frac{1{,}5}{100}\,[+66{,}45 \cdot 9{,}16 + (-21{,}5) \cdot 11{,}41] = \mathbf{+5{,}45\ Grad = 5^\circ\,27'}.$$

Man kann natürlich auch den Drehwinkel direkt berechnen ohne den Umweg über die Konzentrationen, indem man in (c) und (a) die Konzentrationen durch die entsprechenden Drehwinkel ersetzt:

$$\text{Für } x = 0;\ a - x = a;\ y = 0 \text{ wird nach (c): } \varphi_{\mathrm{Anfang}} = [\varphi_1]\,\frac{a\,L}{100}\,. \tag{d}$$

Für $x = a$; $x - a = 0$; $y = 1{,}0526\,a$ [vgl. (b)] wird nach (c): $\varphi_{\text{Ende}} = 1{,}0526\,[\varphi_2]\,\frac{a\,L}{100}$. (e)
Zieht man Gl. (e) von Gl. (c) ab, so erhält man mit (b), (d) und (e):

$$\varphi - \varphi_E = \frac{L}{100}[\varphi_1]\,(a - x) - \frac{L}{100}\,1{,}0526\,[\varphi_2]\,a + \frac{L}{100}\,1{,}0526\,[\varphi_2]\,x = \frac{a - x}{a}\,(\varphi_A - \varphi_E); \quad \text{(f)}$$

Einsetzen von (f) in (a):

$$\log(\varphi - \varphi_E) = \log(\varphi_A - \varphi_E) - 0{,}4343\,k^I\,t. \quad \text{(g)}$$

Gl. (g) ist vor allem zur Bestimmung von k^I aus Meßdaten über φ, φ_A, φ_E und t brauchbar.

Aufgabe 177

In Aufgabe 174 wurde die Reaktionskonstante erster Ordnung k^I der Verseifung von Äthylidendiacetat unter der katalytischen Wirkung von H^+-Ionen (0,05 m HCl) bei 25° C zu $k^I = 3{,}255 \cdot 10^{-4}\,\text{min}^{-1}$ berechnet. Es soll nun die Zeit bestimmt werden, nach der 10% des Äthylidendiacetats (0,1 m, bzw. 0,2 m hinsichtlich der unverseiften Essigsäure im Ester) zerfallen sind, wenn die Anfangskonzentration an H^+-Ionen (HCl): $[H_0^+] = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/lit beträgt und wenn die katalytische Wirkung der H^+-Ionen proportional ihrer Konzentration ist. Bei dieser geringen Konzentration der H^+-Ionen ist die laufende Vermehrung der H^+-Ionen durch die gebildete Essigsäure, also der autokatalytische Verlauf der Reaktion zu berücksichtigen. Die Dissoziationskonstante der Essigsäure ist $K = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$ mol/lit (25° C).

Lösung 177. Nach Gl. (271) ist

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x), \quad \text{(a)}$$

wobei man als Reaktionsvariable zweckmäßig x = Konzentration der gebildeten Essigsäure nimmt, also $a - x$ = Konzentration der unverseiften Essigsäure, a = Konzentration der unverseiften Essigsäure zur Zeit $t = 0$, d.h. 2mal der Konzentration des Esters Äthylidendiacetat ($a = 0{,}2$ mol/lit) setzt.

Da k proportional der Gesamt-H^+-Ionenkonzentration ist, also

$$k = k_0\,[H^+_{\text{gesamt}}], \quad \text{(b)}$$

ändert sich k während der Reaktion. Nach obigen Angaben erhält man durch Einsetzen in (b):

$$k = 3{,}255 \cdot 10^{-4}\,\text{min}^{-1} = k_0 \cdot 0{,}05.$$

Somit wird der Proportionalitätsfaktor k_0 (Reaktionskonstante für 1 m H^+):

$$k_0 = \frac{3{,}255 \cdot 10^{-4}}{0{,}05} = 6{,}51 \cdot 10^{-3}\,\text{min}^{-1}. \quad \text{(c)}$$

Für die Berechnung der H^+-Konzentration hat man nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[H^+_{\text{gesamt}}]\,[\text{Acetation}]}{[\text{Essigsäure}]} = K \quad \text{(d)}$$

oder

$$K = \frac{([H_0^+] + [H^+])\,([H^+])}{x - [H^+]}, \quad \text{(e)}$$

wobei $[H^+_{\text{gesamt}}] = [H_0^+] + [H^+]$ ist (H^+-Ionen der ursprünglich vorhandenen HCl und der H^+-Ionen, die aus der durch Verseifung entstandenen Essigsäure abdissoziiert sind).

Konzentration der Acetat⁻-Ionen $= [\overline{A^-}] = [H^+]$,
Konzentration der Essigsäure $= x - [H^+]$ (durch Verseifung entstandene Essigsäure x — dissoziierte Essigsäure).

Die Auflösung von (e) ergibt:

$$[H^+]^2 + ([H_0^+] + K)[H^+] - Kx = 0,$$

$$[H^+] = \frac{-([H_0^+] + K)}{2} + \frac{([H_0^+] + K)}{2}\sqrt{1 + \frac{4Kx}{([H_0^+] + K)^2}} \qquad \text{(f)}$$

oder

$$[H^+_{\text{gesamt}}] = [H_0^+] + [H^+] = \frac{[H_0^+] - K}{2} + \frac{([H_0^+] + K)}{2}\sqrt{1 + \frac{4Kx}{([H_0^+] + K)^2}}\,. \qquad \text{(g)}$$

Setzt man die Zahlenwerte in (g) ein, so wird mit (a), (b) und (c):

$$\frac{dx}{dt} = 6{,}51 \cdot 10^{-3}\,(0{,}2 - x) \text{ mal}$$

$$\left[\frac{20 \cdot 10^{-5} - 1{,}76 \cdot 10^{-5}}{2} + \frac{20 \cdot 10^{-5} + 1{,}76 \cdot 10^{-5}}{2}\sqrt{1 + \frac{4 \cdot 1{,}76 \cdot 10^{-5}\,x}{(20 \cdot 10^{-5} + 1{,}76 \cdot 10^{-5})^2}}\right].$$

Wenn man diesen Ausdruck geeignet zusammenfaßt und ausklammert, erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = 7{,}083 \cdot 10^{-7}\,(0{,}2 - x)\left(0{,}8382 + \sqrt{1 + 1487\,x}\right); \qquad \text{(h)}$$

allgemein:

$$\frac{dx}{dt} = -P(x - a)\left(b + \sqrt{1 + cx}\right) \qquad \text{(i)}$$

mit $P = 7{,}083 \cdot 10^{-7}$ [min⁻¹],
$a = 0{,}2$ mol/lit Essigsäure (verestert), $d^2 = ac + 1 = 298{,}4$,
$b = 0{,}8382$, $d = 17{,}27_4$.
$c = 1487$ [mol/lit]⁻¹.

Für $t = 0$ min ist $x = 0$ mol/lit Essigsäure.

Die Integration läßt sich nach Trennung der Variabeln geschlossen ausführen, wenn man die Funktion durch Substitution $\sqrt{1 + cx} = z$ rational macht und sodann in Partialbrüche zerlegt. Da die Behandlung derartiger oder ähnlicher Fälle in der Reaktionskinetik öfters vorkommt, sei die mathematische Behandlung hier ausführlich wiedergegeben.

1. Umformung von (i) zwecks Trennung der Variabeln ergibt:

$$-P\,dt = \frac{dx}{(x - a)\left(b + \sqrt{1 + cx}\right)}\,. \qquad \text{(k)}$$

2. Substitution von $\sqrt{1 + cx} = z$ ergibt:

$$x = \frac{z^2 - 1}{c}\,; \quad dx = \frac{2z\,dz}{c}\,; \quad (x - a) = \frac{z^2 - (ac + 1)}{c} = \frac{z^2 - d^2}{c}\,; \qquad \text{(l)}$$

für $t = 0$ ist $x = 0$ und $z = 1$.

3. Einsetzen der Beziehungen (l) in (k) ergibt:

$$-P\,dt = \frac{2z\,dz}{(z + d)(z - d)(z + b)} = \frac{f(z)}{F(z)}\,dz, \qquad \text{(m)}$$

worin $f(z) = 2z$ und $F(z) = (z + d)(z - d)(z + b)$ zwei ganze rationale Funktionen darstellen. Die drei Wurzeln von $F(z)$ sind alle voneinander verschieden, so daß der Ausdruck rechts in (m), wie folgt

$$\frac{2z}{(z+d)(z-d)(z+b)} = \frac{A}{z+d} + \frac{B}{z-d} + \frac{C}{z+b} \tag{n}$$

in Partialbrüche zerlegt werden kann. Man kann A, B, C bestimmen, indem man die rechte Seite von (n) auf einen gemeinsamen Nenner bringt und nach der Methode der Koeffizientenvergleichung rechts und links in (n) die Koeffizienten gleicher Potenzen von z gleich setzt; hierdurch bekommt man drei lineare Gleichungen für A, B, C, die man nach A, B, C auflöst; die Ausführung ergibt:

$$2z = A(z-d)(z+b) + B(z+d)(z+b) + C(z+d)(z-d),$$

$$2z = (A+B+C)z^2 + [A(b-d) + B(b+d)]z - d[(A-B)b + Cd].$$

Koeffizientenvergleich der linken und rechten Seite der Gleichung ergibt:

$$(1)\ A + B + C = 0, \quad (2)\ (A+B)b - (A-B)d = 2, \quad (3)\ (A-B)b + Cd = 0.$$

Addition von (2) + (3) und Subtraktion von d · (1) ergibt:

$$2Ab - 2Ad = 2 \quad \text{oder} \quad A = \frac{1}{b-d}.$$

Ebenso ergibt: (2) — (3) + d · (1):

$$2Bb + 2Bd = 2 \quad \text{oder} \quad B = \frac{1}{b+d}.$$

Schließlich folgt aus (1):

$$C = -A - B = \frac{-2b}{b^2 - d^2}.$$

Schneller kommt man im allgemeinen zum Ziel, wenn man, wie in der Theorie der Partialbruchzerlegung gezeigt wird, den Ansatz macht:

$$A = \frac{f(-d)}{F'(-d)}, \quad B = \frac{f(d)}{F'(d)}, \quad C = \frac{f(-b)}{F'(-b)}. \tag{o}$$

Hierin ist F' der Differentialquotient von F und $(-d)$, $(+d)$, $(-b)$ die jeweils in den Partialbrüchen vorkommenden Nullstellen von F[1]):

$$f(z) = 2z;\ F'(z) = (z-d)(z+b) + (z+d)(z+b) + (z+d)(z-d). \tag{p}$$

Somit wird mit (p) nach (o):

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{f(-d)}{F'(-d)} = \frac{-2d}{-2d(b-d)} = \frac{+1}{(b-d)} = \frac{-1}{16{,}44}, \\ B &= \frac{f(+d)}{F'(+d)} = \frac{+2d}{2d(b+d)} = \frac{1}{(b+d)} = \frac{1}{18{,}11}, \\ C &= \frac{f(-b)}{F'(-b)} = \frac{-2b}{b^2-d^2} = \frac{-1{,}6764}{0{,}7026 - 298{,}4} = \frac{1}{177{,}6}. \end{aligned}\right\} \tag{q}$$

4. Nunmehr kann man (m) unter Berücksichtigung von (n) und (q) integrieren, und zwar die linke Seite von 0 bis t und entsprechend [vgl. unter (l)] die rechte Seite von $z = 1$ bis $z = z$. Man erhält:

$$\int_0^t -P\,dt = \int_1^z \frac{A\,dz}{z+d} + \int_1^z \frac{B\,dz}{z-d} + \int_1^z \frac{C\,dz}{z+b},$$

$$-Pt = A \ln\frac{z+d}{1+d} + B \ln\frac{z-d}{1-d} + C \ln\frac{z+b}{1+b}, \tag{r}$$

$$t = +\frac{2{,}303}{P}\left(A \log\frac{1+d}{z+d} + B \log\frac{d-1}{d-z} + C \log\frac{1+b}{z+b}\right), \tag{s}$$

wobei $z = \sqrt{1 + cx}$ nach (l) ist.

[1]) f(x) und F(x) bedeuten „Funktion von x".

Mit (s) können wir nunmehr die gestellte Aufgabe lösen. Wenn 10% zersetzt sind, so ist $x = 0{,}1 \cdot a = 0{,}02$ mol/lit Essigsäure; demnach

$$z = \sqrt{1 + 1487 \cdot 0{,}02} = \sqrt{1 + 29{,}74} = \sqrt{30{,}74} = 5{,}544\,. \tag{t}$$

Somit in (s) eingesetzt:

$$\boldsymbol{t} = \frac{2{,}303}{7{,}083 \cdot 10^{-7}} \left(\frac{-1}{16{,}44} \log \frac{18{,}274}{22{,}818} + \frac{1}{18{,}11} \log \frac{16{,}274}{11{,}730} + \frac{1}{177{,}6} \log \frac{1{,}838}{6{,}382} \right)$$

$$= \frac{2{,}303 \cdot 10^7}{7{,}083} \left(\frac{0{,}0964}{16{,}44} + \frac{0{,}1422}{18{,}11} - \frac{0{,}5406}{177{,}6} \right) = \mathbf{34\,700\,min = 24{,}1\,Tage}\,.$$

*Aufgabe 178

In den natürlichen Uranmineralien, in denen sich ein stationäres radioaktives Gleichgewicht eingestellt hat, findet man regelmäßig Radium, und zwar im Mol-Verhältnis [Ra]: [U] = $3{,}47 \cdot 10^{-7}$. Wie groß ist die Halbwertszeit von Uran, wenn die Halbwertszeit von Radium zu 1580 Jahre bestimmt wurde?

Lösung 178. Nach Gl. (281) hat man im stationären Gleichgewicht:

$$\frac{T_{Ra}}{T_U} = \frac{[Ra]}{[U]}\,; \quad \text{demnach} \quad \boldsymbol{T_U} = \frac{1580}{3{,}47 \cdot 10^{-7}} = \mathbf{4{,}56 \cdot 10^9\,Jahre}\,.$$

*Aufgabe 179

Wieviel g jahrelang gelagertes festes Radiumbromid, $RaBr_2$, in dem sich ein radioaktives Gleichgewicht eingestellt hat, benötigt man, um daraus 1 mg Polonium, eines seiner Zerfallsprodukte, zu isolieren? Wieviel Tonnen Uranpechblende wären hierzu nötig? Atomgewicht von Ra = 226, von Br = 79,9, von Po = 210; Halbwertszeit $T_{Ra} = 1580$ Jahre, $T_{Po} = 136{,}5$ Tage. In einer Tonne Uranpechblende sind durchschnittlich 0,14 g Radium enthalten.

Lösung 179. Nach Gl. (281) hat man im stationären Gleichgewicht:

$$\frac{[Po]}{[Ra]} = \frac{T_{Po}}{T_{Ra}} \tag{a}$$

oder:

$$\frac{G_{Po}/M_{Po}}{G_{Ra\,Br_2}/M_{Ra\,Br_2}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}/210}{G_{Ra\,Br_2}/385{,}8} = \frac{136{,}5}{1580 \cdot 365}\,, \tag{b}$$

also $\boldsymbol{G_{RaBr_2}} = \mathbf{7{,}76\,g}$; darin sind $\frac{7{,}76}{385{,}8} \cdot 226$ g = 4,55 g Ra, für die man $\frac{4{,}55}{0{,}14} = \mathbf{32{,}5}$ **Tonnen Uranpechblende** benötigt.

Aufgabe 180

Wie lange dauert es, bis sich in einem Radiumpräparat der maximale Gehalt an Polonium gebildet hat, wenn dafür zeitbestimmend die vorgelagerte Bildung von RaD ist, dem Element, das mit einer Halbwertszeit T_{RaD} von 16,0 Jahren in der radioaktiven Zerfallsreihe zwischen Ra und Po die größte Stabilität besitzt? $T_{Ra} = 1580$ Jahre. Vgl. Gl. (280), b).

L ö s u n g 180. Die zeitliche Bildung der Zwischenproduktkonzentration, von RaD aus Ra, gibt Gl. (280), b). Um das Maximum zu erhalten, differenziert man nach t und setzt den Differentialquotienten gleich Null. Man erhält:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{[A_0]\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}(-\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 e^{-\lambda_2 t}) = 0 \qquad \text{(a)}$$

oder

$$-\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 e^{-\lambda_2 t} = 0,$$

d.h.

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t}, \quad \ln\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \ln\frac{T_1}{T_2} = (\lambda_2 - \lambda_1)t$$

und mit Gl. (272):

$$\log\frac{T_1}{T_2} = 0{,}4343(\lambda_2 - \lambda_1)t = 0{,}4343(\ln 2)(1/T_2 - 1/T_1)t = (\log 2)(1/T_2 - 1/T_1)t,$$

also

$$t = \frac{\log(T_1/T_2)}{(\log 2)(1/T_2 - 1/T_1)}. \qquad \text{(b)}$$

Eingesetzt:

$$\boldsymbol{t} = \frac{\log(1580/16)}{0{,}301(1/16 - 1/1580)} = \mathbf{107\ Jahre.}$$

*Aufgabe 181

In einem im Mittelpräkambrium gefundenen uranhaltigen Mineral wurde das Massenverhältnis des darin enthaltenen Bleis, des RaG (Atomgewicht 206), zum Uran (Atomgewicht 238,1) bestimmt und zu 0,155 gefunden. Wie alt ist diese geologische Erdschicht? Die Halbwertszeit von Uran ist $T = 4{,}56 \cdot 10^9$ Jahre. Die Zwischenstufen bis zum stabilen RaG sind relativ zum Uran ganz kurzlebig. Vgl. Gl. (284).

L ö s u n g 181. Gl. (284) gibt

$$\frac{[\text{Ra G}]}{[\text{U}]} = \frac{G_{\text{Ra G}}}{G_{\text{U}}} \frac{M_{\text{U}}}{M_{\text{Ra G}}} = 2^{t/T} - 1 \qquad \text{(a)}$$

oder

$$0{,}155 \cdot \frac{238{,}1}{206} = 2^{t/T} - 1,$$

also

$$\boldsymbol{t} = \frac{T \cdot \log 1{,}1792}{\log 2} = \frac{4{,}56 \cdot 10^9 \cdot 0{,}07158}{0{,}30103} = \mathbf{1084\ Millionen\ Jahre.} \qquad \text{(b)}$$

*Aufgabe 182

Ein Meteor wurde auf seinen Urangehalt und auf seinen Heliumgehalt untersucht; er war frei von Thorium und von Aktinouran, den beiden Muttersubstanzen der Thoriumzerfallreihe bzw. der Aktiniumzerfallsreihe, die ebenso wie das Uran ihren Zerfall mit einem Bleiisotop und mit Helium als Endprodukten beendigen. Es wurde ein Gehalt von 350 mm³ Helium auf 1 mg Uran bestimmt, bei einem Außendruck von 720 mm Hg und einer Temperatur von 21°C. Man bestimme das Alter des Meteors. Die Halbwertszeit von Uran ist $T = 4{,}56 \cdot 10^9$ Jahre, Atomgewicht von Uran 238,1, von Radiumblei RaG 206 und von Helium 4. Vgl. Gl. (284).

Lösung 182. Da das Atomgewicht von Uran 238 und von RaG 206 ist, muß die Differenz 238 — 206 = 32 in Helium übergegangen sein, also erhält man auf 1 zerfallenes U-Atom 1 RaG-Atom und 32 : 4 = 8 He-Atome. Für das Volumen von He, auf Normalbedingungen (0°C, 760 mm Hg) reduziert, ergibt sich:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}; \quad \text{also} \quad V_0 = \frac{350 \cdot 273 \cdot 720}{294 \cdot 760} = 308 \text{ mm}^3; \tag{a}$$

somit erhält man für die Molmenge von He

$$n_{\text{He}} = \text{Normalvolumen/Molvolumen} = \frac{308 \cdot 10^{-6} \text{ lit}}{22{,}4 \text{ lit mol}^{-1}} = 13{,}75 \cdot 10^{-6} \text{ mol Helium};$$

dies entspricht

$$n_{\text{Ra G}} = 13{,}75 \cdot 10^{-6}/8 = 1{,}72 \cdot 10^{-6} \text{ mol Radiumblei.} \tag{b}$$

Molmenge von Uran:

$$n_{\text{U}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{238{,}1} = 4{,}20 \cdot 10^{-6} \text{ mol}. \tag{c}$$

Somit nach Gl. (284):

$$\frac{n_{\text{Ra G}}}{n_{\text{U}}} = \frac{1{,}72 \cdot 10^{-6}}{4{,}20 \cdot 10^{-6}} = 0{,}4095 = 2^{t/T} - 1,$$

$$\boldsymbol{t} = 4{,}56 \cdot 10^9 \cdot \frac{\log 1{,}4095}{\log 2} = \textbf{2260 Millionen Jahre.}$$

*Aufgabe 183

Bekanntlich besteht Kohlenstoff aus drei Isotopen; 98,9% $^{12}_{6}C$ und 1,1% $^{13}_{6}C$ sind stabil, Spuren von darin enthaltenen $^{14}_{6}C$ sind radioaktiv. Dieser radioaktive Kohlenstoff entsteht durch die in der kosmischen Strahlung induzierten Neutronen zufolge der Kernreaktion $^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n = ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$ (etwa 2,12 bis 2,4 ^{14}C-Atome pro sec und cm² Erdoberfläche) und ist ein β-Strahler, $^{14}_{6}C = ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e$, mit einer Halbwertszeit von $T = 5568 \pm 30$ Jahren. Der radioaktive Kohlenstoff geht nach Bildung von CO_2 durch Assimilation in der Pflanze in den Kohlenstoffzyklus des organischen Lebens ein, durchmischt sich mit den anderen Kohlenstoffarten, so daß sich ein stationäres biologisches Gleichgewicht mit einem stets konstanten Bruchteil von radioaktivem Kohlenstoff in der lebenden Materie einstellt [spezifische Radioaktivität der lebenden Materie: 2,18/8,3 in der Sekunde zerfallende ^{14}C-Atome pro g Kohlenstoff bei etwa 8,3 g C (total) pro cm² Erdoberfläche]. Hört der Lebensprozeß auf, so wird der zerfallende radioaktive Kohlenstoff nicht mehr ersetzt, und die Radioaktivität des betreffenden Stückes klingt ab.

An einer Mumie wurde nun festgestellt, daß deren durch Kohlenstoff bedingte Radioaktivität (bezogen auf gleiche Mengen C) nur 56,2% der Radioaktivität lebender Substanz ausmacht. Wie alt ist diese Mumie? Vgl. Gl. (271) und (272).

Lösung 172. Nach Gl. (283) hat man:

$$\ln \frac{[^{14}\text{C (stationär)}]}{[^{14}\text{C (Mumie)}]} = \frac{t}{T} \ln 2,$$

$$\boldsymbol{t} = T \cdot \frac{\log \dfrac{[^{14}\text{C (stat.)}]}{[^{14}\text{C (Mumie)}]}}{\log 2} = 5568 \, \frac{\log \dfrac{100}{56{,}2}}{0{,}3010} = \textbf{4630 Jahre}.$$

Bemerkung. Betr. Radioaktivität siehe auch die Aufgaben Nr. 207, 208, 209 und 210.

°Aufgabe 184

Es soll allgemein die Zeitabhängigkeit der zusammengesetzten monomolekularen Reaktionsfolge erster Ordnung $A \to B$, $B \to C$ mit den Reaktionskonstanten k_1 und k_2 ohne Rückreaktion abgeleitet, also die Integration der linearen Differentialgleichungen (279) A) nach der Methode der Variation der Konstanten, B) nach der Eigenwert-Methode durchgeführt werden. Anfangsbedingungen: Für $t = 0$: $[A] = [A_0]$; $[B] = [C] = 0$.

Lösung 184. Nach Gl. (279) hat man:

$$\text{a)}\; -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]; \quad \text{b)}\; -\frac{d[B]}{dt} = k_2[B] - k_1[A]; \quad \text{c)}\; +\frac{d[C]}{dt} = +k_2[B];$$

A. Methode der Variation der Konstanten.

a) gibt ohne weiteres durch Integration, wie Gl. (272):

$$[\mathbf{A}] = [\mathbf{A}_0]\, e^{-k_1 t}, \tag{a}$$

b) ergibt unter Berücksichtigung von (a):

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A_0]\, e^{-k_1 t} - k_2 [B]. \tag{b}$$

Nach der Methode der Variation der Konstanten sucht man nun einen Lösungsansatz für (b) analog dem für (a). Dort ist aber das erste (von [B] unabhängige) Glied der Gleichung (b) nicht vorhanden. Dem sucht man dadurch Rechnung zu tragen, daß man im Lösungsansatz (a) den Faktor $[A_0]$, der dort eine Konstante ist, als Funktion von t, $C(t)$, ansieht.
Demnach macht man den folgenden Ansatz für [B]:

$$[B] = C(t)\, e^{-k_2 t}, \tag{c}$$

somit

$$\frac{d[B]}{dt} = C'(t)\, e^{-k_2 t} + C(t)\,(-k_2)\, e^{-k_2 t}. \tag{d}$$

Setzt man diesen Ausdruck (d) in (b) ein, so erhält man unter Berücksichtigung von (c) für $C'(t)$:

$$C'(t)\, e^{-k_2 t} = k_1 [A_0]\, e^{-k_1 t} \quad \text{oder} \quad C'(t) = [A_0]\, k_1\, e^{(k_2 - k_1)t}. \tag{e}$$

Integriert:

$$C(t) = \frac{[A_0]\, k_1}{k_2 - k_1}\, e^{(k_2 - k_1)t} + C_0. \tag{f}$$

Eingesetzt in (c):

$$[B] = \left(\frac{[A_0]\, k_1}{k_2 - k_1}\, e^{(k_2 - k_1)t} + C_0 \right) e^{-k_2 t}, \tag{g}$$

wobei die Konstante C_0 durch die Anfangsbedingungen ($[B] = 0$ für $t = 0$) bestimmt ist, und zwar, wie man aus (g) entnimmt, zu

$$C_0 = \frac{-[A_0]\, k_1}{k_2 - k_1}. \tag{h}$$

Somit wird aus (g) und (h):

$$[\mathbf{B}] = \frac{[\mathbf{A}_0]\, \boldsymbol{k}_1}{\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1}\, (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \tag{i}$$

Damit ergibt (279 c) für $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t}$:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = \frac{[\mathrm{A_0}]\,k_1 k_2}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \tag{k}$$

und durch Integration:

$$[\mathrm{C}] = -\frac{[\mathrm{A_0}]\,k_1 k_2}{k_2 - k_1}\left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_1} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_2}\right) + D_0\,. \tag{l}$$

Die Integrationskonstante D_0 ist durch die Anfangsbedingungen ($[C] = 0$ für $t = 0$) bestimmt, und zwar, wie man aus (l) entnimmt, zu

$$D_0 = [\mathrm{A_0}]\,. \tag{m}$$

Somit schließlich:

$$\mathbf{[C] = [A_0]\left\{1 - \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1}\left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_1} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_2}\right)\right\}}\,. \tag{n}$$

Bemerkung: Hat man mehrere aufeinanderfolgende Zwischenprodukte, so löst man das Problem entsprechend durch mehrmalige Anwendung derselben Methode.

B. Eigenwert-Methode.

Der Übersichtlichkeit wegen setzen wir die Konzentrationen $[\mathrm{A}] = x_1$, $[\mathrm{B}] = x_2$, $[\mathrm{C}] = x_3$. Somit lauten die eingangs aufgestellten linearen Differentialgleichungen erster Ordnung $\left(\text{mit } \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \dot{x}\right)$:

a) $\dot{x}_1 = - k_1 x_1$

b) $\dot{x}_2 = + k_1 x_1 - k_2 x_2$

c) $\dot{x}_3 = + k_2 k_2$

Diese lineare Transformation schreibt man kurz: $\dot{\mathfrak{x}} = \mathfrak{K}\mathfrak{x}$ mit

$$\mathfrak{K} = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \end{pmatrix} \tag{a}$$

als Transformationsmatrix des Vektors $\mathfrak{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$ mit den Komponenten x_1, x_2, x_3 in den Vektor $\dot{\mathfrak{x}} = \begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \end{pmatrix}$ mit den Komponenten $\dot{x}_1$, $\dot{x}_2$, $\dot{x}_3$ [1]).

Solche Differentialgleichungen sucht man durch einen Exponentialansatz

$$x_1 = r_1 e^{\lambda t}, \quad x_2 = r_2 e^{\lambda t}, \quad x_3 = r_3 e^{\lambda t} \quad \text{oder} \quad \mathfrak{x} = \mathfrak{r} e^{\lambda t} \tag{b}$$

zu lösen, wobei r_1, r_2, r_3 (Amplitudenvektor $\mathfrak{r}$) und der Parameter λ noch zu bestimmende Konstanten darstellen.

Durch Differenzieren von (b) nach der Zeit t erhält man

$$\dot{x}_1 = \lambda r_1 e^{\lambda t}, \quad \dot{x}_2 = \lambda r_2 e^{\lambda t}, \quad \dot{x}_3 = \lambda r_3 e^{\lambda t} \quad \text{oder} \quad \dot{\mathfrak{x}} = \lambda \mathfrak{r} e^{\lambda t}. \tag{c}$$

Setzt man in (c) die Ausdrücke (b) ein, so ergibt sich:

$$\dot{x}_1 = \lambda x_1, \quad \dot{x}_2 = \lambda x_2, \quad \dot{x}_3 = \lambda x_3 \quad \text{oder} \quad \dot{\mathfrak{x}} = \lambda \mathfrak{x}\,. \tag{d}$$

---

[1]) Kenntnis der Vektor- und Matrizen-Rechnung ist zum Verständnis und zur Lösung dieser Aufgabe nicht erforderlich.

Mit (d) kann man nunmehr in den obigen Differentialgleichungen $\dot{x}_1$, $\dot{x}_2$, $\dot{x}_3$ eliminieren. Bringt man außerdem alle Summanden auf die linke Seite, so erhält man das homogene lineare Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} (-k_1-\lambda)\,x_1+0\cdot x_2+0\cdot x_3&=0\\ k_1 x_1+(-k_2-\lambda)\,x_2+0\cdot x_3&=0\\ 0\cdot x_1+k_2x_2-\lambda\,x_3&=0 \end{aligned} \qquad \text{oder} \quad (\mathfrak{K}-\lambda\,\mathfrak{E})\,\mathfrak{x}=0, \tag{e}$$

$$\text{mit}\quad (\mathfrak{K}-\lambda\,\mathfrak{E})=\begin{pmatrix} -k_1-\lambda & 0 & 0\\ k_1 & -k_2-\lambda & 0\\ 0 & 0 & -\lambda \end{pmatrix},$$

$$\text{wo } \mathfrak{E} \text{ die Einheitsmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{darstellt.}$$

Ein solches homogenes lineares Gleichungssystem hat bekanntlich nur dann Lösungen (außer den trivalen Lösungen $x_1 = x_2 = x_3 = 0$), wenn die Determinante

$$\begin{vmatrix} -k_1-\lambda & 0 & 0\\ k_1 & -k_2-\lambda & 0\\ 0 & k_2 & -\lambda \end{vmatrix}=0 \quad \text{ist,} \quad \text{oder} \quad \det(\mathfrak{K}-\lambda\,\mathfrak{E})=0. \tag{f}$$

Diese Determinantengleichung heißt auch Säkulargleichung des Eigenwertproblems. Ausmultiplizieren der Determinante ergibt ohne weiteres:

$$\left.\begin{aligned} &(-k_1-\lambda)(-k_2-\lambda)(-\lambda)=0, \quad \text{also für } \lambda \text{ die Werte (Eigenwerte der Matrix } \mathfrak{K})\\ &\qquad\qquad \lambda_1=-k_1, \quad \lambda_2=-k_2, \quad \lambda_3=0. \end{aligned}\right\} \tag{g}$$

Für jeden Eigenwert λ erhalten wir durch Lösen der Gleichungen (e) einen Satz x_1, x_2, x_3, und zwar wird durch solche homogene lineare Gleichungen bekanntlich nur das Verhältnis $x_1:x_2:x_3$ bestimmt; die Absolutgrößen können beliebig angenommen (normiert) werden:

$\underline{\lambda_1=-k_1}$. Einsetzen in (e) ergibt:

$$\begin{aligned} 0\cdot x_1+0\cdot x_2+0\cdot x_3&=0,\\ k_1x_1+(-k_2+k_1)\,x_2+0\cdot x_3&=0,\\ 0\cdot x_1+k_2x_2+k_1x_3&=0. \end{aligned}$$

Für $x_1:x_2:x_3$ folgt daher nach den üblichen Rechenregeln [Verhältnis der zu den Elementen a_{ik} gehörigen Unterdeterminanten, multipliziert mit $(-1)^{i+k}$, auch als algebraische Komplemente A_{ik} bezeichnet]:

$$x_1:x_2:x_3=+\begin{vmatrix} (-k_2+k_1) & 0\\ k_2 & k_1 \end{vmatrix}:-\begin{vmatrix} k_1 & 0\\ 0 & k_1 \end{vmatrix}:+\begin{vmatrix} k_1 & (-k_2+k_1)\\ 0 & k_2 \end{vmatrix}$$

$$=(-k_2+k_1)\,k_1:-k_1^2:k_1k_2=1:\frac{k_1}{k_2-k_1}:\frac{-k_2}{k_2-k_1}.$$

Dieser Satz (x_1, x_2, x_3) stellt — bis auf einen beliebigen Normierungsfaktor — die Komponenten des zum Eigenwert $\lambda_1=-k_1$ zugeordneten Eigenvektors $\mathfrak{x}_1$ dar. Um

den Gleichungen (b) Rechnung zu tragen, werden die Verhältniszahlen noch mit dem für alle gleichen Normierungsfaktor $e^{\lambda_1 t} = e^{-k_1 t}$ multipliziert, so daß sich schließlich ergibt:

$$x_1 = e^{-k_1 t}, \quad x_2 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}, \quad x_3 = \frac{-k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \quad \text{oder} \quad \mathfrak{x}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{k_1}{k_2 - k_1} \\ \frac{-k_2}{k_2 - k_1} \end{pmatrix} e^{-k_1 t} \tag{h}$$

als Eigenvektor zum Eigenwert $\lambda_1 = -k_1$.

$\underline{\lambda_2 = -k_2}$. Entsprechende Rechnung wie oben ergibt:

$$\begin{aligned} (-k_1 + k_2)\, x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 &= 0, \\ k_1 x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 &= 0, \\ 0 \cdot x_1 + k_2 x_2 + k_2 x_3 &= 0, \end{aligned}$$

$$x_1 : x_2 : x_3 = + \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ k_2 & k_2 \end{vmatrix} : - \begin{vmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \end{vmatrix} : + \begin{vmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \end{vmatrix} = 0 : -k_1 k_2 : k_1 k_2 = 0 : -1 : +1.$$

Multipliziert man noch mit Rücksicht auf (b) mir $e^{\lambda_2 t} = e^{-k_2}$ erhält man schließlich:

$$x_1 = 0, \quad x_2 = -e^{-k_2 t}, \quad x_3 = +e^{-k_2 t} \quad \text{oder} \quad \mathfrak{x}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ +1 \end{pmatrix} e^{-k_2 t} \tag{i}$$

als Eigenvektor zum Eigenwert $\lambda_2 = -k_2$.

$\underline{\lambda_3 = 0}$. Einsetzen in (e) ergibt:

$$\begin{aligned} -k_1 x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 &= 0, \\ k_1 x_1 - k_2 x_2 + 0 \cdot x_3 &= 0, \\ 0 \cdot x_1 + k_2 x_2 + 0 \cdot x_3 &= 0, \end{aligned}$$

$$x_1 : x_2 : x_3 = + \begin{vmatrix} -k_2 & 0 \\ k_2 & 0 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} k_1 & -k_2 \\ 0 & +k_2 \end{vmatrix} = 0 : 0 : k_1 k_2 = 0 : 0 : 1.$$

Also mit Rücksicht auf (b):

$$x_1 = 0, \quad x_2 = 0, \quad x_3 = e^{0 \cdot t} = 1 \quad \text{oder} \quad \mathfrak{x}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot 1 \tag{k}$$

als Eigenvektor zum Eigenwert $\lambda_3 = 0$.

Die allgemeine Lösung des eingangs aufgestellten Systems von linearen Differentialgleichungen ist bekanntlich eine lineare Überlagerung aller Einzellösungen, also:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \alpha \cdot 1 \cdot e^{-k_1 t} + \beta \cdot 0 \cdot e^{-k_2 t} + \gamma \cdot 0, \\ x_2 &= \alpha \frac{+k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \beta(-1)\, e^{-k_2 t} + \gamma \cdot 0, \\ x_3 &= \alpha \frac{-k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \beta \cdot 1 \cdot e^{-k_2 t} + \gamma \cdot 1 \\ \text{oder} \quad \mathfrak{x} &= \alpha \mathfrak{x}_1 + \beta \mathfrak{x}_2 + \gamma \mathfrak{x}_3, \\ \mathfrak{x} &= \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{k_1}{k_2 - k_1} \\ \frac{-k_2}{k_2 - k_1} \end{pmatrix} e^{-k_1 t} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ +1 \end{pmatrix} e^{-k_2 t} + \gamma \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}\right\} \tag{l}$$

Die Konstanten α, β, γ werden durch die Anfangsbedingungen für $t = 0$: $x_1 = [A_0]$, $x_2 = x_3 = 0$ bestimmt. Man erhält durch Einsetzen in (l) für $t = 0$:

$$\begin{aligned} [A_0] &= \alpha\,, & & \alpha = [A_0]\,, \\ 0 &= \alpha \frac{+k_1}{k_2 - k_1} - \beta\,, & \text{also} \quad & \beta = [A_0] \frac{k_1}{k_2 - k_1}\,, \\ 0 &= \alpha \frac{-k_2}{k_2 - k_1} + \beta + \gamma\,, & & \gamma = [A_0]\,. \end{aligned} \tag{m}$$

Setzt man die unter (m) erhaltenen Werte für α, β, γ in (l) ein, so ergeben sich die Lösungen unseres Problems:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= [A] = [A_0]\, e^{-k_1 t}\,, \\ x_2 &= [B] = [A_0] \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ x_3 &= [C] = [A_0] \left\{ 1 - \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_1} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_2} \right) \right\} \\ \text{oder} \quad \mathfrak{x} &= [A_0] \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{k_1}{k_2 - k_1} \\ \frac{-k_2}{k_2 - k_1} \end{pmatrix} e^{-k_1 t} + [A_0] \frac{k_1}{k_2 - k_1} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ +1 \end{pmatrix} e^{-k_2 t} + [A_0] \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \end{aligned}\right\} \tag{n}$$

wie unter Abschnitt A, Gl. (a), (i) und (n).

Bemerkung. 1. Die Eigenwertmethode hat den Vorteil der Übersichtlichkeit, auch für kompliziertere Systeme; die Auflösung von komplizierten numerischen linearen Gleichungssystemen und Säkulargleichungen läßt sich unschwierig mit modernen Rechenmaschinen erledigen.

2. Ist die Zerfallsgeschwindigkeit des ersten Stoffes A **sehr klein** gegen die Zerfallsgeschwindigkeit des Stoffes B (und etwaiger weiterer Zwischenprodukte), also $k_1 \ll k_2$ und die Konzentration [A] praktisch konstant, so kann man in der Gl. (n) für die Konzentration [B] a) im Nenner die Größe k_1 gegen k_2 und b) in der Klammer $e^{-k_2 t}$ gegen $e^{-k_1 t}$ vernachlässigen; also

$$\left.\begin{aligned} &\text{für} \quad k_1 \gg k_2 \quad [B] \to [A_0] \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} \\ &\text{und mit} \quad [A] = [A_0]\, e^{-k_1 t} \quad [\text{vgl. Gl. (n)}] \quad \frac{[A]}{[B]} \to \frac{k_2}{k_1} \quad \text{oder} \quad [A]\, k_1 = [B]\, k_2 \end{aligned}\right\} \tag{o}$$

mit praktisch konstantem [A] und [B] als Bedingung für das **stationäre Gleichgewicht**, wie schon unter Gl. (281) ausgeführt wurde.

Ist die Zerfallsgeschwindigkeit des ersten Stoffes A **zwar klein, aber nicht sehr klein** gegen die Zerfallsgeschwindigkeit des Stoffes B (und etwaiger weiterer Zwischenprodukte), also $k_1 < k_2$, so kann man in Gl. (n) für die Konzentration [B] die Größe k_1 gegen k_2 im Nenner $k_2 - k_1$ **nicht mehr** vernachlässigen; dagegen darf man in der Klammer die zweite e-Potenz $e^{-k_2 t}$ gegen die erste e-Potenz $e^{-k_1 t}$ immer noch unberücksichtigt lassen, da schon kleine Größenunterschiede in k_2 und k_1 ein unvergleichlich schnelleres Abklingen von $e^{-k_2 t}$ bewirken. Also

$$\text{für} \quad k_1 < k_2, \quad \underline{\text{aber nicht}} \quad k_1 \ll k_2 \quad [B] \to [A_0] \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \quad \text{und} \quad \frac{[A]}{[B]} = \frac{k_2 - k_1}{k_1}, \tag{p}$$

oder $[A] k_1 = [B](k_2 - k_1)$ als Bedingung für das sogenannte **laufende Gleichgewicht**. In diesem Fall bleibt die Konzentration der instabilen Zwischenprodukte nicht konstant, sondern ändert sich in gleichem Verhältnis, wie die Konzentration der Muttersubstanz abnimmt; also [A] und [B] nicht mehr einzeln, aber immer noch das Verhältnis $\frac{[A]}{[B]}$ konstant. Als Vergleich kann

ein Flußlauf oder Wasserfall dienen: Im Idealfall des stationären Gleichgewichtes geben in gewissen Zeitabständen aufgenommene Momentphotographien ein identisches Bild; nimmt aber die Wasserzufuhr allmählich ab, so werden die in gewissen Zeitabständen gemachten Aufnahmen zwar verschiedene Bilder ergeben, aber die Bilder werden immer noch ähnlich sein, insofern als an allen Punkten das Wasservolumen in gleichem Verhältnis abnimmt, der Habitus des Bildes also erhalten bleibt. Man hat ein „laufendes Gleichgewicht".

°Aufgabe 185

Die Bruttoreaktion A + B + C + D = ABCD setzt sich aus den Teilreaktionen zweiter Ordnung:

$$\text{(I)} \quad A + B \rightleftharpoons AB, \quad k_1/k_1',$$

$$\text{(II)} \quad AB + C \rightleftharpoons ABC, \quad k_2/k_2',$$

$$\text{(III)} \quad ABC + D \rightleftharpoons ABCD, \quad k_3/k_3'$$

zusammen, wobei AB und ABC Zwischenprodukte darstellen und die k_i bzw. k_i' die Reaktionskonstanten der betreffenden Reaktion bzw. Rückreaktion bedeuten; da im Gleichgewicht z.B. k_1 [A] [B] = k_1' [AB] ist, ergibt $\frac{[AB]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_1'} = K_1$ die Gleichgewichtskonstante, allgemein $\frac{k_i}{k_i'} = K_i$.

Man ermittle die Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von ABCD im stationären Zustand [vgl. Gl. (281)].

Lösung 185. Im stationären Zustand muß die Bildungsgeschwindigkeit der Zwischenprodukte AB und ABC = 0 sein. Das gibt zwei Gleichungen:

Für AB: $$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B] - k_1'[AB] - k_2[AB][C] + k_2'[ABC] = 0$$

oder: $$-(k_1' + k_2[C])[AB] + k_1[A][B] + k_2'[ABC] = 0. \qquad \text{(a)}$$

Für ABC: $$\frac{d[ABC]}{dt} = k_2[AB][C] - k_2'[ABC] - k_3[ABC][D] + k_3'[ABCD] = 0$$

oder: $$k_2[C][AB] - (k_2' + k_3[D])[ABC] + k_3'[ABCD] = 0. \qquad \text{(b)}$$

Die Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von ABCD lautet:

$$\frac{d[ABCD]}{dt} = k_3[ABC][D] - k_3'[ABCD]. \qquad \text{(c)}$$

Zur Lösung dieses Systems von Gleichungen eliminiert man [AB] aus (a) und (b) und setzt den hieraus gewonnenen Ausdruck (d) für [ABC] in (c) ein. Zur Eliminierung von [AB] multipliziert man (a) mit k_2 [C] und (b) mit (k_1' + k_2 [C]) und addiert. Man erhält:

$$k_1 k_2[A][B][C] + k_2 k_2'[C][ABC] + (k_1' + k_2[C]) k_3'[ABCD]$$
$$- (k_1' + k_2[C])(k_2' + k_3[D])[ABC] = 0$$

oder:

$$[ABC] = \frac{k_1 k_2[A][B][C] + (k_1' k_3' + k_2 k_3'[C])[ABCD]}{k_1' k_2' + k_1' k_3[D] + k_2 k_3[C][D]}; \qquad \text{(d)}$$

(d) in (c) eingesetzt und auf den gemeinsamen Nenner gebracht, ergibt:

$$\frac{d[\mathbf{ABCD}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 [A][B][C][D] - k_1' k_2' k_3' [ABCD]}{k_1' k_2' + k_1' k_3 [D] + k_2 k_3 [C][D]} = \frac{K_1 K_2 K_3 [A][B][C][D] - [ABCD]}{1/k_3' + K_3 [D]/k_2' + K_2 K_3 [C][D]/k_1'}. \quad (e)$$

Aufgabe 186

Für die thermische Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen $H_2 + Br_2 = 2\,HBr$ hat sich das folgende Reaktionsschema, ein Kettenmechanismus, bewährt:

1. Startreaktion $Br_2 = 2\,Br$ mit k_1,
2. Reaktionskette $Br + H_2 = HBr + H$ mit k_2,
3. Reaktionskette $H + Br_2 = HBr + Br$ mit k_3,
4. Reaktionskette $H + HBr = H_2 + Br$ mit k_2',
5. Abbruchreaktion $2\,Br = Br_2$ mit k_1',

$$\frac{k_1}{k_1'} = K_1 = \frac{[Br]^2}{[Br_2]} \text{ (Dissoziationskonstante von } Br_2).$$

Man stelle mit der Annahme, daß die Reaktion quasistationär verläuft, die Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von HBr auf.

Lösung 186. Im stationären Zustand muß die Bildungsgeschwindigkeit der Zwischenprodukte H und Br ≈ 0 sein; also:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_2'[H][HBr] = 0, \quad (a)$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] - 2k_1'[Br]^2 \underbrace{- k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_2'[H][HBr]}_{=0 \text{ wegen (a)}} = 0 \quad (b)$$

oder

$$\frac{[Br]^2}{[Br_2]} = \frac{k_1}{k_1'} = K_1; \quad [Br] = \sqrt{K_1[Br_2]}. \quad (c)$$

Dieses Resultat hätte man natürlich auch unmittelbar aus den gegebenen Reaktionsgleichungen (1) und (5) erhalten können.

Für die Bildungsgeschwindigkeit von HBr ergibt sich:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_2'[H][HBr] \quad (d)$$

oder nach Addition von (a):

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2(k_2[Br][H_2] - k_2'[H][HBr]). \quad (e)$$

Aus (a) erhält man für die H-Konzentration:

$$[H] = \frac{k_2[Br][H_2]}{k_3[Br_2] + k_2'[HBr]}. \quad (f)$$

Einsetzen von (f) in (e) ergibt:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_2[Br][H_2[\left(1 - \frac{k_2'[HBr]}{k_3[Br_2] + k_2'[HBr]}\right)$$

oder mit (c):

$$\frac{d\,[\mathrm{HBr}]}{d\,t} = \frac{2\,k_2\,\sqrt{(k_1/k_1')\,[\mathrm{Br_2}]}\,[\mathrm{H_2}]}{1 + \frac{k_2'\,[\mathrm{HBr}]}{k_3\,[\mathrm{Br_2}]}}\,. \qquad \text{(g)}$$

Aufgabe 187

(Vgl. Aufgabe 186.) Wie muß die Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von HBr lauten, wenn die Entstehung der Br-Atome nicht im thermischen Gleichgewicht, sondern photochemisch nach der Reaktion $Br_2 + h\nu = 2\,Br$ erfolgt? Als Einheit für die absorbierte Lichtintensität nimmt man zweckmäßigerweise 1 Molquant pro sec und lit $= 6{,}0236 \cdot 10^{23}$ Quanten pro sec und lit $= 1$ Einstein/(sec lit). Die Zahl der Molquanten pro sec und lit sei $\dot{n}_q$; vgl. Gl. (332) bis (334).

Lösung 187. In (b) und (g), Aufgabe 186, steht jetzt statt $2\,k_1\,[\mathrm{Br_2}]$ einfach $2\,\dot{n}_q$; somit:

$$\frac{d\,[\mathrm{HBr}]}{d\,t} = \frac{2\,k_2\,\sqrt{\dot{n}_q/k_1'}\,[\mathrm{H_2}]}{1 + \frac{k_2'\,[\mathrm{HBr}]}{k_3\,[\mathrm{Br_2}]}}\,.$$

Aufgabe 188

Für die thermische Bildung und den Zerfall von Phosgen $COCl_2$:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

hat sich das folgende Reaktionsschema bewährt:

1. Startreaktion:

   $Cl_2 + M = 2\,Cl + M$, (k_1) [M = Dreierstoßpartner (Wand)],

2. $Cl + CO + M = COCl + M$, (k_2) } im Gleichgewicht, da sehr rasche Einstellung,
3. $COCl + M = Cl + CO + M$, (k_3) }
4. $COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$, (k_4) (2. bis 4. Gl.: Reaktionskette),
5. $COCl_2 + Cl = COCl + Cl_2$, (k_5),
6. $2\,Cl + M = Cl_2 + M$, (k_6) Abbruchreaktion, verläuft rasch im Vergleich zu Gl. 2, so daß das Dissoziationsgleichgewicht für Chlor praktisch eingestellt ist.

Wie heißt die Gleichung für die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit von $COCl_2$?

Lösung 188. Kettenträger und Zwischenprodukte sind Cl und das Radikal COCl. Aus 2. und 3. folgt für das Dissoziationsgleichgewicht von COCl:

$$\frac{[\mathrm{CO}]\,[\mathrm{Cl}]}{[\mathrm{COCl}]} = K_{\mathrm{COCl}} = \frac{k_3}{k_2} \quad \text{(M hebt sich weg).} \qquad \text{(a)}$$

Ebenso folgt für das Dissoziationsgleichgewicht von Chlor aus 1. und 6.:

$$\frac{[\mathrm{Cl}]^2}{[\mathrm{Cl_2}]} = K_{\mathrm{Cl_2}} = \frac{k_1}{k_6} \qquad \text{(M hebt sich weg).} \tag{b}$$

Für die Bildungs- und Zerfallgeschwindigkeit von $COCl_2$ gilt:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{COCl_2}]}{\mathrm{d}t} = k_4[\mathrm{COCl}][\mathrm{Cl_2}] - k_5[\mathrm{COCl_2}][\mathrm{Cl}]. \tag{c}$$

Einsetzen von (a) und (b) für [COCl] und für [Cl] ergibt:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{COCl_2}]}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{k_4}{K_{\mathrm{COCl}}}[\mathrm{CO}][\mathrm{Cl_2}] - k_5[\mathrm{COCl_2}]\right)\sqrt{K_{\mathrm{Cl_2}}[\mathrm{Cl_2}]} \tag{d}$$

$$= \boldsymbol{k_{\mathrm{B}}[\mathrm{CO}]\sqrt{[\mathrm{Cl_2}]^3} - k_{\mathrm{Z}}[\mathrm{COCl_2}]\sqrt{[\mathrm{Cl_2}]}}, \tag{e}$$

wenn man $k_{\mathrm{B}} = \frac{k_4\sqrt{K_{\mathrm{Cl_2}}}}{K_{\mathrm{COCl}}}$ und $k_{\mathrm{Z}} = k_5\sqrt{K_{\mathrm{Cl_2}}}$ setzt.

Aufgabe 189

(Vgl. Aufgabe 188.) Die photochemische Bildung von Phosgen unterscheidet sich von der thermischen dadurch, daß als Startreaktion (1.) $Cl_2 + h\nu = 2\,Cl$ und als Abbruchreaktion (6.) $COCl + Cl = CO + Cl_2$ (k_6^*) gilt. Die Zahl der Molquanten (vgl. Aufgabe 187) pro sec und lit ist $\dot{n}_{\mathrm{q}}$.

Somit lautet das Reaktionsschema für die $COCl_2$-Bildung:

1. $\mathrm{Cl_2} + h\nu = 2\,\mathrm{Cl}$ (Startreaktion),
2. $\mathrm{Cl} + \mathrm{CO} + \mathrm{M} = \mathrm{COCl} + \mathrm{M}$ (k_2)
3. $\mathrm{COCl} + \mathrm{M} = \mathrm{Cl} + \mathrm{CO} + \mathrm{M}$ (k_3) — (2. und 3.) praktisch im Gleichgewicht: $\frac{k_3}{k_2} \approx K_{\mathrm{COCl}} = \frac{[\mathrm{CO}][\mathrm{Cl}]}{[\mathrm{COCl}]}$,
4. $\mathrm{COCl} + \mathrm{Cl_2} = \mathrm{COCl_2} + \mathrm{Cl}$ (k_4),
5. $\mathrm{COCl_2} + \mathrm{Cl} = \mathrm{COCl} + \mathrm{Cl_2}$ (k_5) (nur die Bildung wird betrachtet),
6. $\mathrm{COCl} + \mathrm{Cl} = \mathrm{CO} + \mathrm{Cl_2}$ (k_6^*).

Wie heißt die Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von $COCl_2$?

Lösung 189. Die Gleichung (b) in Aufgabe 188 kann natürlich nicht mehr gelten. Man stellt die Bildungsgleichungen für die stationären Cl- und COCl-Konzentrationen auf:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Cl}]}{\mathrm{d}t} = 2\dot{n}_{\mathrm{q}} - k_6^*[\mathrm{Cl}][\mathrm{COCl}] + k_3[\mathrm{COCl}][\mathrm{M}] - k_2[\mathrm{Cl}][\mathrm{CO}][\mathrm{M}] + k_4[\mathrm{COCl}][\mathrm{Cl_2}] = 0, \tag{a}$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{COCl}]}{\mathrm{d}t} = +k_2[\mathrm{Cl}][\mathrm{CO}][\mathrm{M}] - k_3[\mathrm{COCl}][\mathrm{M}] - k_4[\mathrm{COCl}][\mathrm{Cl_2}] - k_6^*[\mathrm{COCl}][\mathrm{Cl}] = 0. \tag{b}$$

Addiert man (b) zu (a), so erhält man:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Cl}]}{\mathrm{d}} = 2\dot{n}_{\mathrm{q}} - 2k_6^*[\mathrm{COCl}][\mathrm{Cl}] = 0 \tag{c}$$

oder

$$[\mathrm{Cl}] = \frac{\dot{n}_q}{k_6^* [\mathrm{COCl}]}, \tag{d}$$

und mit $[\mathrm{COCl}] = \frac{[\mathrm{CO}][\mathrm{Cl}]}{K_{\mathrm{COCl}}}$ (siehe oben)

$$[\mathrm{Cl}] = \sqrt{\frac{\dot{n}_q K_{\mathrm{COCl}}}{k_6^* [\mathrm{CO}]}}. \tag{e}$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit von $COCl_2$ gilt mit (d) und (e):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{COCl_2}]}{\mathrm{d}t} &= k_4 [\mathrm{Cl_2}][\mathrm{COCl}] = k_4 [\mathrm{Cl_2}] \frac{[\mathrm{CO}][\mathrm{Cl}]}{K_{\mathrm{COCl}}} = \frac{k_4 [\mathrm{Cl_2}][\mathrm{CO}]}{K_{\mathrm{COCl}}} \sqrt{\frac{\dot{n}_q K_{\mathrm{COC}}}{k_6^* [\mathrm{CO}]}} \\ &= k_4 \sqrt{\frac{\dot{n}_q}{k_6^* K_{\mathrm{COCl}}}} \sqrt{[\mathrm{CO}]}[\mathrm{Cl_2}]. \end{aligned}\right\} \tag{f}$$

Aufgabe 190

Die photochemische Chlorknallgasreaktion

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

geht bei Vorhandensein von geringen Sauerstoffmengen nach folgendem Reaktionsschema vonstatten:

1. $Cl_2 + h\nu = 2\,Cl$ Startreaktion, ($\dot{n}_q$ = Zahl der Molquanten pro sec und lit, vgl. Aufgabe 187);
2. $Cl + H_2 = HCl + H$ (k_2) Reaktionskette,
3. $H + Cl_2 = HCl + Cl$ (k_3) Reaktionskette,
4. $H + O_2 + M = HO_2 + M$ (k_4) Abbruchreaktionen (Sauerstoffhemmung).
5. $Cl + O_2 + M = ClO_2 + M$ (k_5) Abbruchreaktionen (Sauerstoffhemmung).

Man stelle die Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von HCl auf. Wegen der geringen O_2-Konzentration sind quadratische Glieder in bezug auf $[O_2]$ zu vernachlässigen.

Lösung 190. Im stationären Zustand ergibt sich für die Konzentration der Zwischenprodukte Cl und H:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Cl}]}{\mathrm{d}t} = 2\dot{n}_q - k_2[\mathrm{H_2}][\mathrm{Cl}] + k_3[\mathrm{Cl_2}][\mathrm{H}] - k_5[\mathrm{O_2}][\mathrm{M}][\mathrm{Cl}] = 0, \tag{a}$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{H_2}][\mathrm{Cl}] - k_3[\mathrm{Cl_2}][\mathrm{H}] - k_4[\mathrm{O_2}][\mathrm{M}][\mathrm{H}] = 0. \tag{b}$$

Durch Eliminierung von [Cl] aus (a) und (b):

$$[\mathrm{H}] = \frac{2\dot{n}_q k_2 [\mathrm{H_2}]}{(k_2[\mathrm{H_2}] + k_5[\mathrm{O_2}][\mathrm{M}])(k_3[\mathrm{Cl_2}] + k_4[\mathrm{O_2}][\mathrm{M}]) - k_2 k_3 [\mathrm{H_2}][\mathrm{Cl_2}]}. \tag{c}$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit von HCl gilt:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HCl}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{H_2}][\mathrm{Cl}] + k_3[\mathrm{Cl_2}][\mathrm{H}]. \tag{d}$$

Subtrahiert man (b) von (d), so wird:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = (2k_3[Cl_2] + k_4[O_2][M])[H]. \qquad (e)$$

Für [H] ergibt sich durch Ausmultiplizieren von (c) unter Vernachlässigung des in O_2 quadratischen Gliedes:

$$[H] = \frac{2\dot{n}_q k_2[H_2]}{(k_2 k_4[H_2] + k_3 k_5[Cl_2])[O_2][M]}. \qquad (f)$$

Setzt man (f) in (e) ein und vernachlässigt in der Summe das kleine Glied k_4 $[O_2]$ [M] (wegen der verschwindend geringen O_2-Konzentration), so wird schließlich:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{4k_2 k_3 \dot{n}_q [H_2][Cl_2]}{(k_2 k_4[H_2] + k_3 k_5[Cl_2])[O_2][M]} \qquad (g)$$

oder

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{k_A \dot{n}_q [H_2][Cl_2]}{([H_2] + k_B[Cl_2])[O_2][M]} \qquad (h)$$

mit

$$k_A = \frac{4k_3}{k_4}, \quad k_B = \frac{k_3 k_5}{k_2 k_4}.$$

Bemerkung zu den Aufgaben 186 bis 190. Wesentlich schwieriger als die Aufstellung der Reaktionsgleichung auf Grund des Reaktionsschemas ist die umgekehrte Aufgabe, nämlich aus einer empirischen Reaktionsgleichung auf das Reaktionsschema zu schließen. Sie ist im allgemeinen nicht eindeutig zu lösen und verlangt meist umfangreiche Forschungsarbeit. Ist die Reaktionsgleichung – wie in den Aufgaben 186 bis 190 – gewonnen, so muß man den Stoßansatz durch Vergleich mit empirischen Daten prüfen; insbesondere muß man prüfen, ob die Werte für die Reaktionskonstanten k_i und ihre Temperaturabhängigkeit sowie die stationären Konzentrationen der Zwischenprodukte thermochemisch und kinetisch plausibel sind. Da diese Prüfungen im allgemeinen über die normale Routinerechenarbeit hinausgehen und spezielle Forschungsarbeit darstellen, soll hier darauf nicht eingegangen werden; siehe auch Bemerkung zu Aufgabe 194.

*Aufgabe 191

Der Zerfall von Stickstoffdioxyd

$$2NO_2 = 2NO + O_2$$

zwischen 320°C und 390°C ist homogen und von zweiter Ordnung. Es wurden die folgenden Geschwindigkeitskonstanten k^{II} gefunden:

T [°K]	$k \cdot 10^{-3}$ [$cm^3\ mol^{-1}\ sec^{-1}$]
592	0,522
603,5	0,755
627	1,700
651,5	4,020
656	5,030

Man ermittle Aktivierungsenergie A, Häufigkeitsfaktor H und sterischen Faktor α, wenn man den Durchmesser von NO_2 mit 2,4 Å ansetzt. Man benutze die Ansätze Gl. (301), (302) und (293).

Lösung 191. Zuerst trägt man $\log k - 0{,}5 \log T$ gegen $1/T$ auf. Man errechnet:

T [°K]	$1/T \cdot 10^3$	$0{,}5 \log T$	$\log k$	$\log k - 0{,}5 \log T$
592	1,689	1,3862	2,7177	1,3315
603,5	1,657	1,3903	2,8779	1,4876
627	1,595	1,3986	3,2304	1,8318
651,5	1,535	1,4070	3,6042	2,1972
656	1,524	1,4085	3,7016	2,2931

In Bild 24 sind die Werte aufgetragen und eine Gerade durchgezogen. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nimmt man 2 Punkte dieser Geraden: z.B. bei

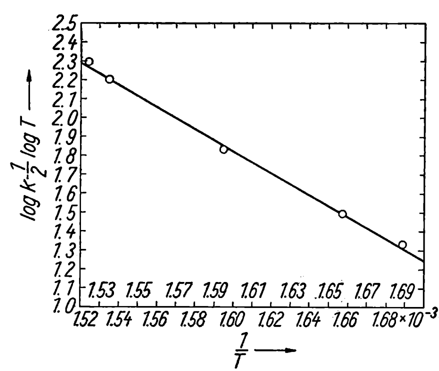


Bild 24. Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors für den NO_2-Zerfall

$$1/T = 1{,}520 \cdot 10^{-3}, \quad \log k - 0{,}5 \log T = 2{,}29;$$
$$1/T = 1{,}692 \cdot 10^{-3}, \quad \log k - 0{,}5 \log T = 1{,}29.$$

Nach Gl. (301) ist dann:

$$\frac{2{,}29 - 1{,}29}{(1{,}520 - 1{,}692)\,10^{-3}} = -\frac{A}{4{,}574}$$

oder

$$\mathbf{A} = \frac{1{,}00 \cdot 4{,}574}{0{,}172 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{26{,}6\ kcal/mol}. \quad \text{(a)}$$

Für den Häufigkeitsfaktor $H = H'T^{1/2}$ [vgl. Gl. (300)] erhält man aus Gl. (301) durch Einsetzen der Zahlenwerte:

$$\log H' = 2{,}29 + \frac{26\,600 \cdot 1{,}520 \cdot 10^{-3}}{4{,}574} = 2{,}29 + 8{,}83 = 11{,}12,$$

$$H' = 1{,}32 \cdot 10^{11}, \quad \mathbf{H = 1{,}32 \cdot 10^{11}\, T^{1/2}\, [cm^3\, mol^{-1}\, sec^{-1}]}. \quad \text{(b)}$$

Setzt man in Gl. (293) ein, so wird mit $\sigma = 2{,}4$ Å und $M = 46$:

$$H = 3{,}90 \cdot 10^{12} \alpha \cdot \frac{(2{,}4)^2}{\sqrt{46}} \cdot T^{1/2} = 1{,}32 \cdot 10^{11}\, T^{1/2},$$

$$\alpha = \frac{1{,}32 \cdot 10^{11} \cdot \sqrt{46}}{3{,}90 \cdot 10^{12} \cdot (2{,}4)^2} = 0{,}04 = \mathbf{1/25}. \quad \text{(c)}$$

*Aufgabe 192

Der Zerfall von Nitrosylchlorid,

$$2\,NOCl = 2\,NO + Cl_2,$$

verläuft zwischen 150° und 250°C homogen und nach der zweiten Ordnung. Es wurden die folgenden Zerfallskonstanten k^{II} gefunden:

ϑ [°C]	k [cm³ mol⁻¹ sec⁻¹]	ϑ [°C]	k [cm³ mol⁻¹ sec⁻¹]
150,1	3,65	209,8	123
170,0	12,9	219,6	223
179,8	23,7	229,9	370
189,9	43,0	240,4	565
200,0	76,3	250,7	1048

Man ermittle die Aktivierungsenergie A, den Häufigkeitsfaktor H und den sterischen Faktor α, wenn man den Durchmesser des NOCl mit 3 Å ansetzt; vgl. Gl. (301), (302) und (293).

Lösung 192. Zuerst muß man $\log k - 0{,}5 \log T$ gegen $1/T$ auftragen. Man errechnet:

T [° K]	$1/T \cdot 10^3$	$0{,}5 \log T$	$\log k$	$\log k - 0{,}5 \log T$
423,1	2,363	1,3132	0,5623	0,2491 —1
443,0	2,257	1,3232	1,1106	0,7874 —1
452,8	2,208	1,3280	1,3747	0,0467
462,9	2,160	1,3328	1,6335	0,3007
473,0	2,114	1,3375	1,8825	0,5450
482,8	2,071	1,3419	2,0899	0,7480
492,6	2,030	1,3463	2,3483	1,0020
502,9	1,988	1,3508	2,5682	1,2174
513,4	1,948	1,3553	2,7520	1,3967
523,7	1,909	1,3596	3,0204	1,6608

In Bild 25 sind die Werte aufgetragen und ist eine Gerade durchgezogen. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nimmt man 2 Punkte der Geraden, z.B. bei

$1/T = 1{,}908 \cdot 10^{-3}$,
$\quad \log k - 0{,}5 \log T = 1{,}640$;

$1/T = 2{,}404 \cdot 10^{-3}$,
$\quad \log k - 0{,}5 \log T = 0{,}010 - 1$.

Also nach Gl. (301):

$$\frac{1{,}640 - (0{,}010 - 1)}{(1{,}908 - 2{,}404)\, 10^{-3}} = \frac{-A}{4{,}574}$$

oder

$$\boldsymbol{A} = \frac{2{,}630 \cdot 4{,}574}{0{,}496 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{24{,}2\ kcal/mol}. \quad \text{(a)}$$

Setzt man in Gl. (301) die Zahlenwerte ein, so erhält man für H':

$$\log H' = 1{,}640 + \frac{24\,200 \cdot 1{,}908 \cdot 10^{-3}}{4{,}574}$$
$$= 1{,}640 + 10{,}09 = 11{,}73,$$

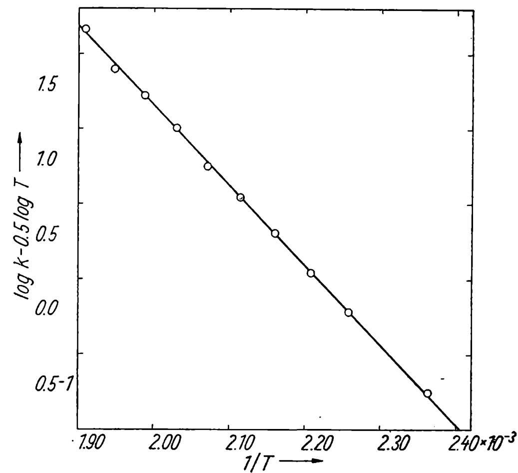


Bild 25. Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors für den NOCl-Zerfall

$$H' = 5{,}37 \cdot 10^{11} \quad \boldsymbol{H = 5{,}37 \cdot 10^{11}\, T^{1/2}\, [\mathbf{cm^3\, mol^{-1}\, sec^{-1}}]}. \quad \text{(b)}$$

Setzt man H in Gl. (293) ein, so wird mit $\sigma = 3$ Å und $M = 65{,}5$

$$H = 3{,}90 \cdot 10^{12} \alpha \cdot 3^2 \cdot \frac{T^{1/2}}{\sqrt{65{,}5}} = 5{,}37 \cdot 10^{11}\, T^{1/2}$$

$$\alpha = \frac{5{,}37 \cdot 10^{11} \cdot \sqrt{65{,}5}}{3{,}90 \cdot 10^{12} \cdot 3^2} = \mathbf{0{,}124 \approx 1/8}. \quad \text{(c)}$$

*Aufgabe 193

Die Bildung und der Zerfall von Jodwasserstoff,

$$H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2\,HJ\ (\overrightarrow{k}/\overleftarrow{k}'),$$

ist homogen und von zweiter Ordnung. Es wurden die folgenden Temperaturfunktionen der Geschwindigkeitskonstanten k^{II} [cm³ mol⁻¹ sec⁻¹] gefunden:

$$\text{Bildung: } \log k = \frac{-8500}{T} + 0{,}5 \log T + 12{,}518; \qquad \text{(I)}$$

$$\text{Zerfall: } \log k' = \frac{-9550}{T} + 0{,}5 \log T + 12{,}312. \qquad \text{(II)}$$

Die Messungen wurden in der Umgebung von 400°C durchgeführt. Man berechne Aktivierungsenergien, Aktionskonstanten und Molekeldurchmesser von HJ sowie den mittleren Reaktionsdurchmesser von H_2 und J_2, wenn der sterische Faktor als 1 angenommen wird.

Lösung 193. a) Bildung von HJ.

Aktivierungsenergie nach Gl. (288) und (301):

$$\boldsymbol{A} = 8500 \cdot 4{,}574 = \mathbf{38{,}9\ kcal/mol}. \qquad \text{(a)}$$

Aktionskonstante nach Gl. (300):

$$\log H = 0{,}5 \log (400 + 273) + 12{,}518 = 1{,}414 + 12{,}518 = 13{,}932, \qquad \text{(b)}$$

$$\boldsymbol{H} = \mathbf{8{,}55 \cdot 10^{13}\ cm^3\ mol^{-1}\ sec^{-1}}.$$

Mittlerer Reaktionsdurchmesser von H_2 und J_2 nach Gl. (297); man muß den Ausdruck von Gl. (297) mit 2 multiplizieren, da pro Stoß 2 Molekeln HJ gebildet werden:

$$H = 2 \cdot 2{,}76 \cdot 10^{12} \sigma_{12}^2 (1/M_r)^{1/2} T^{1/2} = 10^{12{,}518} T^{1/2} = 3{,}3 \cdot 10^{12} T^{1/2};$$

denn der Vergleich von Gl. (288) mit (I) ergibt: $\log H = 0{,}5 \log T + 12{,}518$; $H = 3{,}3 \cdot 10^{12} T^{1/2}$.

$$1/M_r = 1/M_{H_2} + 1/M_{J_2} = 1/2{,}016 + 1/253{,}8 = 0{,}496 + 0{,}004 = 0{,}50.$$

Demnach

$$\sigma_{12}^2 = \frac{3{,}3 \cdot 10^{12}}{2 \cdot 2{,}76 \cdot \sqrt{0{,}50} \cdot 10^{12}} = 0{,}85\,[\text{Å}]^2; \quad \boldsymbol{\sigma_{12}} = \mathbf{0{,}92}\ \text{Å}. \qquad \text{(c)}$$

Dieser Durchmesser ist etwas zu klein, so daß wohl ein sterischer Faktor vorhanden ist.

b) Zerfall von HJ.

Aktivierungsenergie nach Gl. (288) und (301):

$$\boldsymbol{A} = 9550 \cdot 4{,}574 = \mathbf{43{,}7\ kcal/mol}. \qquad \text{(d)}$$

Aktionskonstante nach Gl. (300):

$$\log H = 0{,}5 \log (400 + 273) + 12{,}312 = 1{,}414 + 12{,}312 = 13{,}726,$$

$$\boldsymbol{H} = \mathbf{5{,}32 \cdot 10^{13}\ cm^3\ mol^{-1}\ sec^{-1}}. \qquad \text{(e)}$$

Durchmesser von HJ nach Gl. (293):

$$H = 3{,}90 \cdot 10^{12} \sigma^2 (1/M)^{1/2} T^{1/2} = 10^{12{,}312} T^{1/2} = 2{,}05 \cdot 10^{12} T^{1/2};$$

denn der Vergleich von Gl. (288) mit (II) ergibt: $\log H = 0{,}5 \log T + 12{,}312$; $H = 2{,}05 \cdot 10^{12} T^{1/2}$.

Mit $M = 127{,}9$ also

$$\sigma^2 = \frac{2{,}05 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{127{,}9}}{3{,}90 \cdot 10^{12}} = 5{,}94\,[\text{Å}]^2; \quad \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{2{,}44}\ \text{Å}. \qquad \text{(f)}$$

*Aufgabe 194

Zeige, daß die Aktionskonstante für bimolekulare Reaktionen, wenn die Konzentrationen in mol/lit gemessen werden, die Reaktionskonstante k^{II} also die Dimension lit mol^{-1} sec^{-1} besitzt, stets von der Größenordnung 10^{11} sein muß (oder etwas kleiner, wenn der sterische Faktor $\alpha < 1$ ist). Der Molekeldurchmesser liegt zwischen 1 und 10 Å, also $\sigma^2 \approx 10$ [Å]^2; vgl. Gl. (294).

Lösung 194. Nehmen wir als übliche Reaktionstemperaturen die Umgebung von 350° C, also rd. 625° K, und das Molgewicht in der Umgebung von 100, so wird nach Gl. (294):

$$\boldsymbol{H} = 3{,}90 \cdot 10^9 \cdot 10 \cdot \sqrt{625/100} = \mathbf{9{,}75 \cdot 10^{10} \approx 10^{11}\,lit\,mol^{-1}\,sec^{-1}}.$$

Bemerkung: Die richtige Größenordnung der Aktionskonstanten bimolekularer Reaktionen (10^{11} lit mol^{-1} sec^{-1}) und der Aktionskonstanten trimolekularer Reaktionen (rd. $^1/_{1000}$ bis $^1/_{100}$ der Stoßzahl bimolekularer Reaktionen) bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ist eines der Kriterien für die Rückprüfung des Stoßansatzes, die in der Bemerkung zu den Aufgaben 186 bis 190 erwähnt wurde; bei monomolekularen Reaktionen sind die Aktionskonstanten über einen weiten Bereich (10^9 bis 10^{15} sec^{-1}) verstreut. Ein weiteres Kriterium besteht in plausiblen Werten für die Aktivierungsenergien bei Betrachtung der Wärmetönung der entsprechenden (exothermen oder endothermen) Reaktionen; eine stark endotherme Reaktion kann keine hohen Werte der Reaktionskonstanten besitzen. Schließlich ist es wichtig, experimentell bestimmte Konstanten, die eine Kombination verschiedener Reaktionskonstanten darstellen, aufzuspalten, beispielsweise durch Abschätzung einzelner Reaktionskonstanten an Hand von bekannten Gleichgewichtskonstanten oder durch Vergleich thermischer und photochemischer Reaktionen; diese aufgespaltenen Größen werden dann einzeln diskutiert. Siehe z. B. die Aufspaltung von k_1/k_1' in (g) der Aufgabe 186 (thermische Bromwasserstoffbildung) durch Heranziehung der photochemischen HBr-Bildung in Aufgabe 187. In der entsprechenden Formel tritt an die Stelle von $\frac{k_1}{k_1'}$ [Br_2] der Ausdruck $\dot{n}_0/k_1'$.

Im Falle der Bromwasserstoffbildung wird sich die Diskussion des Stoßansatzes auf Grund der Arbeiten von *M. Bodenstein* und von *W. Jost* etwa folgendermaßen gestalten:

In der Reaktionsgleichung für die thermische HBr-Bildung (g) der Aufgabe 186 steht im Zähler die Konstante $2\,k_2\sqrt{k_1/k_1'}$, deren Größe und Temperaturabhängigkeit experimentell bestimmt wurde. Unter der Wurzel steht die Dissoziationskonstante von Br_2, $K_1 = k_1/k_1'$, deren Größe und Temperaturabhängigkeit ebenfalls bekannt ist, so daß man k_2 einzeln bestimmen kann. *W. Jost* hat gefunden:

$k_2 = 7{,}95 \cdot 10^9\, T^{1/2} e^{-19410/RT}$ (lit mol^{-1} sec^{-1}). Die Reaktion 2.: $Br + H_2 = HBr + H$, eine Atomreaktion, ist eine endotherme Reaktion mit der Reaktionsenthalpie $\Delta H = +16800$ cal/mol. Die Aktivierungsenergie $A = +19410$ cal/mol liegt also in einem plausiblen Bereich, d. h. einerseits höher als die endotherme Reaktionsenthalpie $\Delta H = +16800$ cal/mol, andererseits weniger als 10000 cal/mol höher, was zu verlangen ist, da die Aktivierungswärme exothermer Atomreaktionen klein ist, nämlich zwischen 0 und 10000 cal/mol liegt; dementsprechend liegen die Aktivierungsenergien endothermer Atomreaktionen nur höchstens ebensoviel über der Wärmetönung (hier $19410 - 16800 = 2610$ cal/mol). Die Rückreaktion 4.: $HBr + H = Br + H_2$, $\Delta H = -16800$ cal/mol, mit der Reaktionskonstanten k_2' muß also mit einer Aktivierungsenergie von nur rd. 2600 cal/mol praktisch temperaturunabhängig sein. Das gibt einen Hinweis dafür, daß die experimentell bestimmte Konstante im Nenner der Gleichung (g) in Aufgabe 186 $k_2'/k_3 = 1/8{,}4$ praktisch temperaturunabhängig ist; Reaktion 3. mit der Reaktionskonstanten k_3 ist ja auch eine stark exotherme Atomreaktion: $H + Br_2 = HBr + Br$, $\Delta H = -40800$ cal/mol, bei der praktisch keine Aktivierungsenergie zu erwarten ist. Für den Stoßfaktor H' der Reaktion 2. findet man nach Gl. (301):

$$H' = 2{,}76 \cdot 10^9\, \alpha\, \sigma_{12}^2\, M_r^{-1/2} \quad \text{mit} \quad \sigma_{12} = r_{H_2} + r_{Br} \approx 5\,\text{Å}$$

und mit

$$M_r = \frac{2 \cdot 80}{2 + 80} = 1{,}95\,.$$

Somit

$$H' = 49 \cdot 10^9\, \alpha\,,$$

also, wenn man einen sterischen Faktor $\alpha \approx 1/6$ einsetzt, in guter Übereinstimmung mit dem von *W. Jost* gefundenen, oben angegebenen Experimentalwert von $7{,}95 \cdot 10^9$.

Schließlich erlaubt die Untersuchung der photochemischen Bromwasserstoffbildung (Aufgabe 187) noch, wie oben erwähnt, die Aufspaltung von k_1/k_1', da man in der Gleichung für die photochemische Bildungsgeschwindigkeit von HBr (vgl. Aufgabe 187) im Zähler die Konstante $2\,k_2/\sqrt{k_1'}$ und somit k_1' durch Eliminierung von k_2 erhält. Die zugrunde liegende Reaktion Br + Br $= Br_2$ mit k_1' muß bekanntlich aus mechanischen Gründen (zur Abführung der Reaktionswärme) wie alle derartigen Atomreaktionen eine Dreierstoßreaktion sein, deren Häufigkeit, wie oben erwähnt, 1/1000 bis 1/100 der entsprechenden Zweierstöße ist. Im Falle von k_1' fand man für $H = 2{,}5 \cdot 10^8$ lit mol^{-1} sec^{-1}, während für eine Zweierstoßreaktion von Br + Br mit $\sigma \approx 2{,}3$ Å bei 200°C nach Gl. (294) $H = 3{,}90 \cdot 10^9 \cdot 2{,}3^2 \left(\frac{473}{80}\right)^{1/2} = 5{,}0 \cdot 10^{10}$ lit mol^{-1} sec^{-1} wäre. Die Zahl der gefundenen Dreierstöße steht also zur Zahl der unter gleichen Bedingungen berechneten Zweierstöße im Verhältnis $\frac{2{,}5 \cdot 10^8}{5{,}0 \cdot 10^{10}} = 1/200$; das Verhältnis ist demnach in der richtigen Größenordnung.

Diese Diskussionen überschreiten im allgemeinen den Rahmen normaler Routinerechenarbeit. Es sei daher auf die einschlägigen Lehrbücher und auf die Literatur verwiesen.

*Aufgabe 195

Aus Lösungen von Benzoesäure in Benzol wird durch Schütteln mit Blutkohle Benzoesäure an der Blutkohle adsorbiert, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Die Variation der Benzoesäurekonzentration in Benzol ergab folgende Gleichgewichtswerte der Adsorption bei 18°C:

Konzentration c der Benzoesäure in Benzol [mol/lit]	An Blutkohle adsorbierte Menge x/m Benzoesäure [millimol/g Blutkohle]
$2{,}82 \cdot 10^{-3}$	0,269
$6{,}17 \cdot 10^{-3}$	0,355
$2{,}57 \cdot 10^{-2}$	0,631
$5{,}01 \cdot 10^{-2}$	0,776
$1{,}21 \cdot 10^{-1}$	1,21
$2{,}82 \cdot 10^{-1}$	1,55
$7{,}42 \cdot 10^{-1}$	2,19

Man bestimme die Konstanten B und $1/n$ der *Freundlich*schen Adsorptionsisothermen, indem man log (x/m) gegen log c aufträgt und die Konstanten der resultierenden Geraden ermittelt.

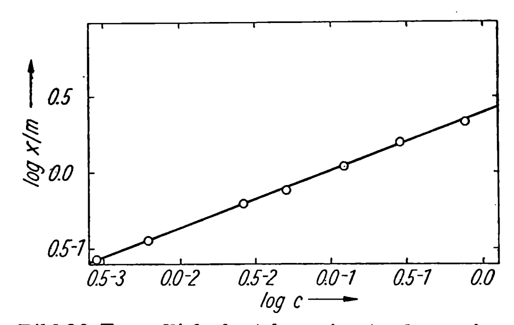


Bild 26. *Freundlich*sche Adsorptionsisotherme für die Adsorption von Benzoesäure an Blutkohle

Lösung 195. In Bild 26 sind die Werte, die sich durch Logarithmieren ergeben, mit der durch die Meßpunkte gelegten Geraden eingezeichnet.

log c	log x/m
0,45 — 3	0,43 — 1
0,79 — 3	0,55 — 1
0,41 — 2	0,80 — 1
0,70 — 2	0,89 — 1
0,08 — 1	0,08
0,45 — 1	0,19
0,87 — 1	0,34

Die *Freundlich*sche Adsorptionsisotherme lautet nach Gl. (303):

$$x/m = B\,c^{1/n} \quad \text{oder logarithmiert:} \quad \log\frac{x}{m} = \log B + \frac{1}{n}\log c\,, \tag{a}$$

gibt also eine Gerade für log (x/m) als Funktion von log c.

Um $1/n$ zu bekommen, wählt man 2 Punkte der Geraden in Bild 26 aus, z. B.: für

$$\log c = 0{,}00 \qquad \log(x/m) = 0{,}40,$$
$$\log c = 0{,}64 - 3 \qquad \log(x/m) = 0{,}50 - 1,$$

also

$$1/n = \frac{0{,}40 - (0{,}50 - 1)}{0{,}00 - (0{,}64 - 3)} = \frac{0{,}9}{2{,}36} = 0{,}382 = 1/2{,}62\,. \tag{b}$$

log B erhält man durch Einsetzen der Zahlenwerte in (a), also z. B.:

$$\log B = 0{,}40 - \frac{1}{2{,}62}\cdot 0{,}00 = 0{,}40\,, \quad B = 2{,}51. \tag{c}$$

Somit für die Adsorptionsisotherme:

$$\boldsymbol{x/m} = 2{,}51\,c^{0{,}382} = \mathbf{2{,}51\,c^{1/2{,}62}}. \tag{d}$$

Bemerkung: Die *Freundlich*sche Adsorptionsisotherme erweist sich im allgemeinen brauchbar für mittlere Adsorptionsgebiete, also bei nicht zu kleinen Konzentrationen (linearer Bereich, *Henry*sches Gesetz) und bei nicht zu großen Konzentrationen (Sättigungsgebiet).

*Aufgabe 196

Die Ausflockung eines durch elektrische Ladung stabilisierten Kolloid-Sols kann durch Zugabe einer bestimmten Menge entgegengesetzt geladener Ionen erreicht werden. Diese Ionen werden an der Oberfläche der Kolloidteilchen adsorbiert. Wenn unter gegebenen Bedingungen zur Entladung und Flockung eines Kolloids eine Menge A adsorbierter einfachgeladener Ionen erforderlich ist, so reicht dafür $A/2$ zweifach, $A/3$ dreifach, $A/4$ vierfach geladener adsorbierter Ionen aus; die dazugehörigen Lösungskonzentrationen c entsprechender Ionen stehen aber nicht im gleichen Verhältnis zueinander wie die A-Mengen, sondern sind mit diesen generell durch eine Adsorptionsisotherme verknüpft; also:

$$\frac{A}{W} = B\,c^{1/n}, \quad 1/W = \frac{B}{A}\,c^{1/n} = B'\,c^{1/n} \quad (W = \text{Wertigkeit}).$$

Man bestimme die Konstanten B' und $1/n$ der *Freundlich*schen Adsorptionsisothermen (vgl. Aufgabe 195), wenn für ein negativ geladenes Arsensulfidsol (erhalten durch Einleitung von H_2S in eine wässerige As_2O_3-Lösung) die folgenden Ionenkonzentrationen für Eintritt der Flockung festgestellt wurden:

NaCl:	$c = 17{,}8$	millimol/lit	$\log c = 1{,}250$,	$\log W = 0{,}000$,
$BaCl_2$:	$c = 0{,}34$	millimol/lit	$\log c = 0{,}531 - 1$,	$\log W = 0{,}301$,
$AlCl_3$:	$c = 0{,}032$	millimol/lit	$\log c = 0{,}505 - 2$,	$\log W = 0{,}477$,
$Th(NO_3)_4$:	$c = 0{,}0062$	millimol/lit	$\log c = 0{,}792 - 3$,	$\log W = 0{,}602$.

Lösung 196. Die *Freundlich*sche Adsorptionsisotherme lautet logarithmiert:

$$-\log W = \log B' + \frac{1}{n}\log c \quad \text{oder} \quad \log W = -\log B' - \frac{1}{n}\log c\,. \tag{a}$$

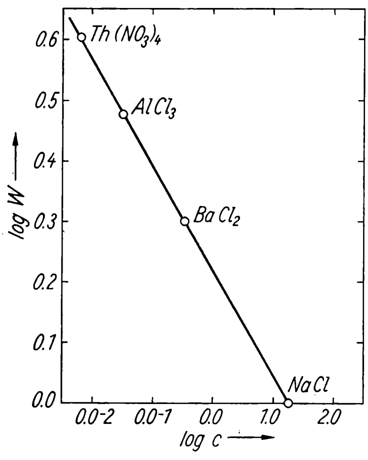


Bild 27. *Freundlich*sche Adsorptionsisotherme für die Ausflockung eines As_2S_3-Sols

In Bild 27 sind die Logarithmen der Wertigkeiten gegen die Logarithmen der gemessenen Flockungskonzentrationen aufgetragen und ist eine Gerade durch die vier Punkte gelegt. Für die Neigung der Geraden findet man durch die Kombination des ersten und des dritten Punktes:

$$-1/n = \frac{\log 1 - \log 3}{\log 17{,}8 - \log 0{,}032} = -0{,}174\,,$$

$$\mathbf{1/n = 0{,}174 = 1/5{,}75\,.} \tag{b}$$

Für $-\log B'$ findet man als Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenlinie $\log c = 0{,}0$:

$$-\log B' = 0{,}218, \quad \mathbf{B' = 0{,}605\,.} \tag{c}$$

Somit lautet die Adsorptionsisotherme:

$$\mathbf{1/W = 0{,}605\, c^{0{,}174} = 0{,}605\, c^{1/5{,}75}.} \tag{d}$$

*Aufgabe 197

Aus einer wässerigen Essigsäurelösung wird durch Schütteln mit einer bestimmten Menge Tierkohle Essigsäure an die Tierkohle adsorbiert. Das Adsorptionsgleichgewicht wurde bei 18°C bei verschiedenen, über einem großen Bereich variierten Essigsäurekonzentrationen untersucht und die folgenden Daten gemessen:

Konzentration der Essigsäure c [mol/lit]	Adsorpt (x/m) [millimol/g Kohle]
0,002 02	0,202
0,002 46	0,244
0,003 05	0,299
0,004 10	0,394
0,005 81	0,541
0,0128	1,05
0,100	3,38
0,200	4,03
0,500	4,57

Man bestimme die Koeffizienten der *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen, insbesondere den Sättigungswert z_s der Adsorption [vgl. Gl. (304)], indem man $1/(x/m)$ gegen $1/c$ aufträgt und die Koeffizienten der resultierenden Geraden bestimmt.

Lösung 197. Bildet man den reziproken Wert von $\frac{x}{m} = \frac{z_s c}{b + c}$ [vgl. Gl. (304)], so erhält man:

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{z_s} + \frac{b}{z_s} \cdot \frac{1}{c}\,, \tag{a}$$

also eine Gerade, wenn man $1/(x/m)$ gegen $1/c$ aufträgt, mit $1/z_s$ als konstantem Glied und b/z_s als Neigung.

Die Berechnung von $1/c$ und von $1/(x/m)$ ergibt:

$1/c$	$1/(x/m)$	$1/c$	$1/(x/m)$
494	4,94	78,0	0,949
406	4,10	10,0	0,296
328	3,34	5,00	0,248
244	2,54	2,00	0,219
172	1,85		

Diese Werte sind mit der entsprechenden Geraden in Bild 28 eingezeichnet. Auf $1/c = 0$ extrapoliert, erhält man

$$\frac{1}{(x/m)} = 1/z_s = 0{,}200,$$

also

$$z_s = \mathbf{5{,}00\ millimol\ Essigsäure/g\ Tierkohle} \qquad \text{(b)}$$

als Sättigungswert der Adsorption.

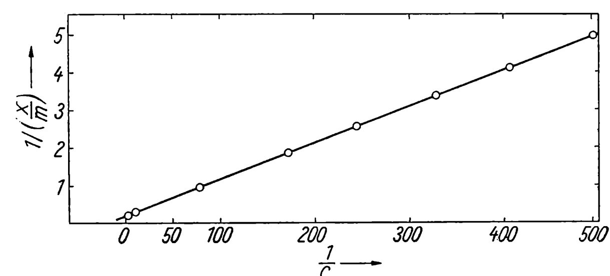


Bild 28. *Langmuir*sche Adsorptionsisotherme für die Adsorption von Essigsäure an Tierkohle

Zur Gewinnung der Neigung kombiniert man zwei Werte der Geraden, z.B. den ersten und den siebenten, und erhält:

$$\frac{b}{z_s} = \frac{4{,}94 - 0{,}296}{494 - 10{,}0} = 9{,}60 \cdot 10^{-3}, \qquad \text{(c)}$$

also

$$\boldsymbol{b} = 9{,}60 \cdot 10^{-3} \cdot 5{,}00 = \mathbf{4{,}80 \cdot 10^{-2}}. \qquad \text{(d)}$$

Die *Langmuir*sche Adsorptionsisotherme lautet also:

$$\frac{x}{m} = \frac{5\,c}{4{,}80 \cdot 10^{-2} + c}.$$

*Aufgabe 198

Wasserstoff wird auf reinem Kupferpulver atomar adsorbiert. Da $[H]^2/[H_2] = K$ oder $[H] = \sqrt{K\,[H_2]}$ ist, wird bei kleinen Mengen Adsorptiv die atomar adsorbierte Menge Wasserstoff in der *Langmuir*schen Adsorptionsisotherme nicht vom Gesamt-Wasserstoffdruck p_{H_2} [analog zu Gl. (219)], sondern von $\sqrt{p_{H_2}}$ abhängen; also $\frac{x}{m} = \frac{z_s\sqrt{p}}{\sqrt{b} + \sqrt{p}}$. Man bestimme unter diesen Umständen die Konstanten der Adsorptionsisothermen, insbesondere den Sättigungswert z_s der Adsorption (vgl. Aufgabe 196), wenn im Gleichgewicht die folgenden Daten gemessen wurden:

Wasserstoffdruck p in Torr	$1/\sqrt{p}$	Pro g Kupfer adsorbierter Wasserstoff x/m in mm³	$1/(x/m)$
862	$3{,}41 \cdot 10^{-2}$	19,0	$5{,}26 \cdot 10^{-2}$
595	$4{,}10 \cdot 10^{-2}$	17,2	$5{,}81 \cdot 10^{-2}$
308	$5{,}70 \cdot 10^{-2}$	14,1	$7{,}09 \cdot 10^{-2}$
188	$7{,}30 \cdot 10^{-2}$	11,9	$8{,}40 \cdot 10^{-2}$
113	$9{,}40 \cdot 10^{-2}$	9,90	$10{,}1 \cdot 10^{-2}$
75,6	$11{,}5 \cdot 10^{-2}$	8,47	$11{,}8 \cdot 10^{-2}$
54,1	$13{,}6 \cdot 10^{-2}$	7,41	$13{,}5 \cdot 10^{-2}$
45,4	$14{,}8 \cdot 10^{-2}$	6,90	$14{,}5 \cdot 10^{-2}$

Lösung 198. Man trägt $1/(x/m)$ gegen $1/\sqrt{p}$ auf und erhält eine Gerade; siehe Bild 29. Extrapoliert man die Gerade, so ergibt sich für $1/\sqrt{p} = 0$ der Wert

$$1/(x/m) = 2{,}50 \cdot 10^{-2} = 1/z_s \quad \text{oder} \quad \boldsymbol{z_s = 40\,\text{mm}^3\,\text{H}_2} \tag{a}$$

pro g Kupfer.

Dieser Wert stellt den Sättigungswert der Adsorption dar.

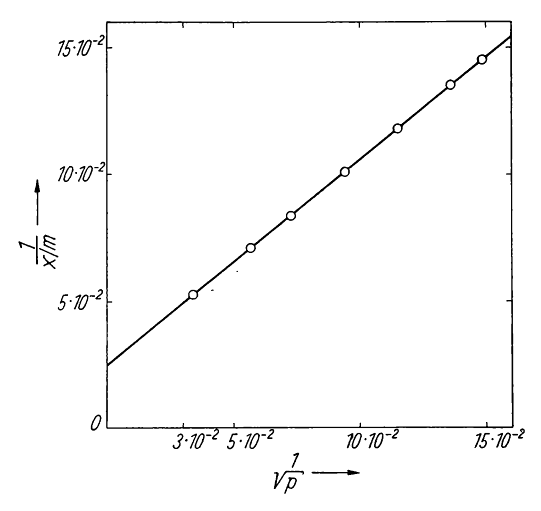


Bild 29. *Langmuir*sche Adsorptionsisotherme für die Adsorption von Wasserstoff an Kupferpulver

Man hat nämlich analog wie bei Aufgabe 197 für die reziproke Adsorptionsisotherme:

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{\sqrt{b}}{z_s}\,\frac{1}{\sqrt{p}} + \frac{1}{z_s}\,. \tag{b}$$

In gleicher Weise erhält man die Neigung $\frac{\sqrt{b}}{z_s}$ durch Kombination von zwei Punkten der Geraden, z.B. dem ersten und dem letzten:

$$\frac{\sqrt{b}}{z_s} = \frac{(14{,}5 - 5{,}26)\cdot 10^{-2}}{(14{,}8 - 3{,}41)\cdot 10^{-2}} = 0{,}81\,, \quad \text{also} \quad \sqrt{b} = 0{,}81 \cdot 40 = \mathbf{32{,}4}; \tag{c}$$

demnach für die Adsorptionsisotherme:

$$\frac{x}{m} = \frac{40\sqrt{p}}{32{,}4 + \sqrt{p}}\,, \tag{d}$$

wobei der Wasserstoffdruck p in Torr und x/m in $\text{mm}^3\ \text{H}_2/\text{g Cu}$ gemessen wird.

Bemerkung: Wenn Gasgemische vorliegen, haben die Adsorptionsisothermen im allgemeinen ein komplizierteres Aussehen, da oft Adsorptionsverdrängung vorliegt, die man in entsprechenden Formeln berücksichtigen kann; für solche Fälle muß auf die einschlägigen Lehrbücher und die Literatur verwiesen werden.

* Aufgabe 199

Rohrzucker wird bekanntlich durch Hefe, in der das Enzym Hefesaccharase (*β-h*-Fructosidase, Invertin, Invertase) enthalten ist, in Fructose und Glukose gespalten (invertiert). Die Reaktion wird durch die Änderung der optischen Drehung verfolgt. In einer Versuchsreihe wurden für die Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeit von der Rohrzuckerkonzentration bei konstant gehaltener Temperatur und Gesamtfermentkonzentration die folgenden Daten erhalten:

Rohrzucker-konzentration [S] [mol/lit]	1/[S]	Inversionsgeschwindigkeit v, gemessen als Drehungsabnahme in Grad/Minute	$1/v$
0,0052	192,3	$0{,}919 \cdot 10^{-2}$	108,8
0,0104	96,2	$1{,}48_5 \cdot 10^{-2}$	67,3
0,0208	48,1	$2{,}15 \cdot 10^{-2}$	46,5
0,0416	24,0	$2{,}76 \cdot 10^{-2}$	36,2
0,0833	12,0	$3{,}22 \cdot 10^{-2}$	31,1
0,167	5,99	$3{,}52 \cdot 10^{-2}$	28,4
0,333	3,00	$3{,}68_5 \cdot 10^{-2}$	27,1

Man stelle die *Michaelis-Menten*-Gleichung (305) auf und bestimme die Konstanten, insbesondere die Affinitätskonstante K_s analog dem bei der *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen angewandten Verfahren (vgl. Aufgabe 197 und 198), indem man $1/v$ gegen 1/[S] aufträgt und die Konstanten der resultierenden Geraden ermittelt.

Lösung 199. Die *Michaelis-Menten*-Gleichung

$$v = C\Phi \frac{[S]}{[S] + K_s} \tag{a}$$

lautet in reziproker Form:

$$1/v = \frac{1}{C\Phi} + \frac{K_s}{C\Phi} \cdot \frac{1}{[S]} \,. \tag{b}$$

Wenn man als $1/v$ gegen 1/[S] aufträgt, sollte man eine Gerade erhalten. In Bild 30 sind nun die reziproken Inversionsgeschwindigkeiten gegen die reziproken Substrat-(Rohrzucker-)Konzentrationen aufgetragen, und ist die entsprechende Gerade durch

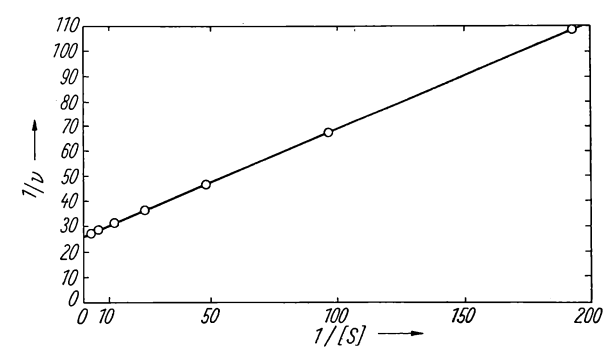


Bild 30. *Michaelis-Menten*-Kurve für die Spaltung von Rohrzucker durch Invertase

die Punkte gezogen worden. Durch Extrapolation gegen $1/[S] = 0$ findet man als zugehörigen Ordinatenabschnitt

$$25{,}8_5 = \frac{1}{C\Phi} \quad \text{oder} \quad \boldsymbol{C\Phi = 0{,}0387.} \tag{c}$$

Die Neigung der Geraden ergibt sich durch Kombination von zwei geeigneten Punkten, z.B. dem ersten und dem letzten, also:

$$\frac{K_s}{C\Phi} = \frac{108{,}8 - 27{,}1}{192{,}3 - 3{,}00} = 0{,}4315; \tag{d}$$

demnach für die Affinitätskonstante (Dissoziationskonstante)

$$\boldsymbol{K_s} = 0{,}4315 \cdot 0{,}0387 = \boldsymbol{0{,}0167}. \tag{e}$$

Somit lautet die *Michaelis-Menten*-Gleichung:

$$\boldsymbol{v = \frac{0{,}0387\,[S]}{[S] + 0{,}0167}}. \tag{f}$$

Bemerkung: Man kann K_S auch gewinnen, indem man v als Ordinate gegen $\log [S]$ als Abszisse aufträgt und die Abszisse des Wendepunktes dieser ∽-förmigen Kurve ermittelt. Dieser Wendepunkt hat nämlich als Abszisse

$$\log [S]_{\text{Wendepunkt}} = \log K_S \quad \text{oder} \quad [S]_{\text{Wendepunkt}} = K_S. \tag{g}$$

Nach Gl. (a) folgt hiermit für den Ordinatenwert des Wendepunktes

$$v_{\text{Wendepunkt}} = \frac{C\Phi}{2}. \tag{h}$$

Diese Bestimmung ist aber nicht so genau wie die oben gegebene Methode der reziproken Geraden.

Die Wendepunktseigenschaft von v als Funktion von $\log [S]$ oder, was gleichbedeutend ist, von der inversen Funktion, $\log [S]$ als Funktion von v, läßt sich ohne weiteres aus Gl. (a) ableiten, wenn man daraus durch Umformung die inverse Funktion

$$[S] = \frac{K_S\, v}{C\Phi - v} \quad \text{oder} \quad \log [S] = \log K_S + \log v - \log (C\Phi - v) \tag{i}$$

bildet. Den Wendepunkt einer Funktion (oder der zu ihr inversen Funktion) erhält man bekanntlich, indem man ihren zweiten Differentialquotienten gleich Null setzt; also hier als Bedingung des Wendepunktes

$$\frac{d^2 \log [S]}{(d\,v)^2} = 0. \tag{k}$$

Zweimalige Differentation von Gl. (i) ergibt:

$$\frac{d \log [S]}{d\,v} = \frac{0{,}4343}{v} + \frac{0{,}4343}{C\Phi - v}; \quad \frac{d^2 \log [S]}{(d\,v)^2} = -\frac{0{,}4343}{v^2} + \frac{0{,}4343}{(C\Phi - v)^2} = 0. \tag{l}$$

Aus Gl. (l) folgt als Bedingung des Wendepunktes:

$$v^2 = (C\Phi - v)^2 \quad \text{oder} \quad v_{\text{Wendepunkt}} = \frac{C\Phi}{2} \tag{m}$$

und durch Einsetzen von (m) in (i):

$$\log [S]_{\text{Wendepunkt}} = \log K_S. \tag{n}$$

Gl. (i) läßt überdies erkennen, daß alle Kurven $\log [S]$ als Funktion von v, auf gleiches $C\Phi$ bezogen, die gleiche Kurvenform besitzen; sie sind nur entlang der Ordinate verschoben je nach der Größe

von log K_S. Das gleiche gilt natürlich auch für die uns interessierenden inversen Kurven v als Funktion von log [S]: Alle Kurven, bezogen auf gleiches $C\Phi$, haben die gleiche Form, sind nur je nach der Größe von log K_S gegeneinander entlang der Abszissenachse verschoben.

Das gleiche graphische Verfahren läßt sich auch zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten, z.B. einer Säure, aus Leitfähigkeits- und p_H-Messungen verwenden. Man hat ja:

$$\left.\begin{aligned} &HA \rightleftharpoons H^+ + A^-, \\ &\frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = K_S. \end{aligned}\right\} \qquad (o)$$

Hierin bedeutet [HA] die Konzentration der undissoziierten Säure (Dissoziationsrest). Bezeichnet man die Bruttokonzentration der in Lösung vorhandenen Säure mit c, so ist die Konzentration des dissoziierten Anteils der Säure

$$[A^-] = c - [HA]. \qquad (p)$$

Setzt man (p) in (o) ein, so ergibt sich:

$$\frac{[H^+]\cdot(c - [HA])}{[HA]} = K_S. \qquad (q)$$

Nach [HA] aufgelöst:

$$[HA] = c\,\frac{[H^+]}{[H^+] + K_S} \quad \text{(Dissoziationsrestkurve)}. \qquad (r)$$

Nach $[H^+]$ aufgelöst:

$$[H^+] = \frac{K_S\,[HA]}{c - [HA]} \quad \text{oder} \quad \log[H^+] = -p_H = \log K_S + \log[HA] - \log(c - [HA]). \qquad (s)$$

Gl. (r) entspricht Gl. (a), und Gl. (s) entspricht Gl. (i), wenn man in (a) und (i) $C\Phi$ durch c, v durch [HA] und [S] durch $[H^+]$ ersetzt.

Trägt man also den Dissoziationsrest [HA] als Ordinate gegen log $[H^+] = -p_H$ als Abszisse auf und ermittelt den Ort des Wendepunktes dieser Dissoziationskurve, so gibt die Abszisse des Wendepunktes

$$\left.\begin{aligned} &\log[H^+]_{\text{Wendepunkt}} = -p_{H\,(\text{Wendepunkt})} = \log K_S \\ &\text{bei der Ordinate } [HA]_{\text{Wendepunkt}} = c/2. \end{aligned}\right\} \qquad (t)$$

Die in dieser Form aufgetragenen Dissoziationsrestkurven haben, auf gleiches c bezogen, alle die gleiche Form; sie sind nur je nach der Größe von K_S entlang der Abszissenachse gegeneinander verschoben. Vgl. auch die Bemerkungen zur Titrationskurve: Aufgabe 133, S. 185, 186 und Aufgabe 140, S. 201.

Auch für die *Michaelis-Menten*-Gleichung gibt es wie für die *Langmuir*-Adsorptionsisotherme Erweiterungen für den Fall, daß Substratgemische vorliegen oder daß die Spaltprodukte bei der Adsorption in Konkurrenz mit dem Substrat treten und daher eine Reaktionshemmung bedingen; vgl. die Bemerkung zu Aufgabe 198.

°Aufgabe 200

Bei einer Anzahl von Reaktionen spielt das folgende Reaktionsschema eine Rolle:

Bruttoreaktion: A + BC = AB + C.

Aufteilung in Folgereaktionen:

(1) $A + BC \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$ ABC* (Zwischenkörper);

(2) $ABC^* \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}}$ ABC** Umlagerung des Zwischenkörpers, praktisch Gleichgewicht (z. B. Tautomerie und Mesomerie):

$$\frac{[ABC^{**}]}{[ABC^*]} = \frac{k_2}{k_2'} \approx K_2;$$

(3) $ABC^{**} \underset{k_3'}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} AB + C$, Zerfall des Zwischenkörpers

(allgemein: Gleichgewichtskonstante $K_i = k_i/k_i'$).

Man ermittle die Bildungsgeschwindigkeit von C: $\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$ im stationären Gleichgewicht des Zwischenkörpers [nach Art der Lösung von Aufgabe 185; vgl. Gl. (281)].

Lösung 200. Im stationären Gleichgewicht muß die Bildungsgeschwindigkeit der Zwischenprodukte ABC* und ABC** gleich Null sein. Dies ergibt zwei Gleichungen:

Für ABC*: $$\frac{d[ABC^*]}{dt} = k_1[A][BC] - k_1'[ABC^*] + k_2'[ABC^{**}] - k_2[ABC^*] = 0. \quad (a)$$

Für ABC**: $$\frac{d[ABC^{**}]}{dt} = k_2[ABC^*] - k_2'[ABC^{**}] + k_3'[AB][C] - k_3[ABC^{**}] = 0. \quad (b)$$

Addition von (a) und (b) ergibt:

$$k_1 [A] [BC] - k_1' [ABC^*] - k_3 [ABC^{**}] + k_3' [AB] [C] = 0. \quad (c)$$

Da voraussetzungsgemäß

$$\frac{[ABC^{**}]}{[ABC^*]} \approx K_2 \quad (d)$$

ist, wird aus (c) und (d):

$$k_1[A][BC] - (k_1' + k_3K_2)[ABC^*] + k_3'[AB][C] = 0 \quad (e)$$

oder

$$[ABC^*] = \frac{k_1[A][BC] + k_3'[AB][C]}{k_1' + k_3K_2}. \quad (f)$$

Für

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

gilt:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][BC] - k_1'[ABC^*]. \quad (g)$$

Durch Einsetzen von (f) in (g):

$$-\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1k_3K_2[A][BC] - k_1'k_3'[AB][C]}{k_1' + k_3K_2} \quad (h)$$

$$= \frac{k_1'k_3'}{k_1' + k_3K_2}(K_1K_2K_3[A][BC] - [AB][C]). \quad (i)$$

Hierin ist, wie man aus dem Massenwirkungsgesetz leicht ersieht:

$$K = K_1K_2K_3 = \frac{[AB][C]}{[A][BC]} \text{ (im Gleichgewicht!).} \quad (k)$$

Bemerkung: Das Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als es zeigt, daß in einer Austauschreaktion $A + BC = AB + C$, falls die Reaktion über Zwischenkörper verläuft, die Gleichgewichtskonstanten der Zwischenkörper in der Reaktionsgleichung vorkommen. Man erhält aus (i) bei einseitigem Reaktionsverlauf für die Reaktionsgeschwindigkeit $\vec{v}$:

$$\vec{v} = k^* K_1[A][BC] \quad (k^* \text{ ist eine Abkürzung}).$$

Handelt es sich um Ionenreaktionen, so sind die Gleichgewichtskonstanten K_1 bekanntlich stark konzentrationsabhängig; in erster Näherung hängen sie von der Gesamt-Ionenstärke [vgl. Gl. (234)] ab. Nach Gl. (230) und (231) ist

$$K_1^* = \frac{a_{ABC^*}}{a_A\, a_{BC}} = \frac{[ABC^*]\, f_{ABC^*}}{[A]\, f_A\, [BC]\, f_{BC}} = K_1 \frac{f_{ABC^*}}{f_A\, f_{BC}}$$

oder

$$K_1 = K_1^* \frac{f_A\, f_{BC}}{f_{ABC^*}}\,;$$

hierin sind a_i die Aktivitäten, f_i die mit der Konzentration veränderlichen Aktivitätskoeffizienten, und K_1^* ist die wirkliche Gleichgewichtskonstante. Somit

$$\vec{v} = k^*\, K_1^* \frac{f_A\, f_{BC}}{f_{ABC^*}} [A]\,[BC],$$

Brönsted-Gleichung; siehe Gl. (308).

Die Reaktionsgeschwindigkeit $\vec{v}$ ist hier von der Kombination der Aktivitätskoeffizienten abhängig, und zwar in erster Linie von den Aktivitätskoeffizienten in K_1, wenn die erste Reaktion der Bildung des Zwischenkörpers reaktionsbestimmend ist.

*Aufgabe 201

Es soll für Ionen-Austauschreaktionen

$$A + BC = AB + C,$$

worin die Komponenten Ionen beliebiger positiver oder negativer Ladung oder neutrale Stoffe darstellen können (Ladung ± 2, ± 1, 0), die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v von der Ionenstärke $\Gamma = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$ in sehr verdünnten Lösungen (bis $\Gamma \approx 0{,}1$) angegeben und aufgezeichnet werden, am besten indem man $\log \frac{v}{v_0}$ gegen $\sqrt{\Gamma}$ aufträgt; vgl. *Brönsted*-Gleichung (311) (sogenannter primärer Salzeffekt der katalytischen Salzwirkung).

Lösung 201. Die *Brönsted*-Gleichung in der für diesen Fall zweckmäßigen Form Gl. (311) lautet:

$$\log \frac{v}{v_0} = 1{,}0112\, z_A\, z_{BC} \sqrt{\Gamma}\,. \tag{a}$$

Trägt man $\log \frac{v}{v_0}$ gegen $\sqrt{\Gamma}$ auf, so erhält man Geraden mit verschiedener Neigung, und zwar positiv, wenn die Ladungen der Ionen A und BC gleichnamig sind, negativ, wenn sie verschiedenes Vorzeichen haben. Alle Geraden gehen vom Nullpunkt aus. Ihre Ordinaten für $\sqrt{\Gamma} = 0{,}1$ sind für

Fall 1: $A^{++} + BC^{++}$, $A^{--} + BC^{--}$ $\log \frac{v}{v_0} = +\,1{,}0112 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 0{,}1 = \mathbf{+\,0{,}404}$,

Fall 2: $A^{++} + BC^{+}$, $A^{+} + BC^{++}$ $\log \frac{v}{v_0} = +\,1{,}0112 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 0{,}1 = \mathbf{+\,0{,}202}$,
$A^{--} + BC^{-}$, $A^{+} + BC^{++}$,

Fall 3: $A^{+} + BC^{+}$, $A^{-} + BC^{-}$ $\log \frac{v}{v_0} = +\,1{,}0112 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0{,}1 = \mathbf{+\,0{,}101}$,

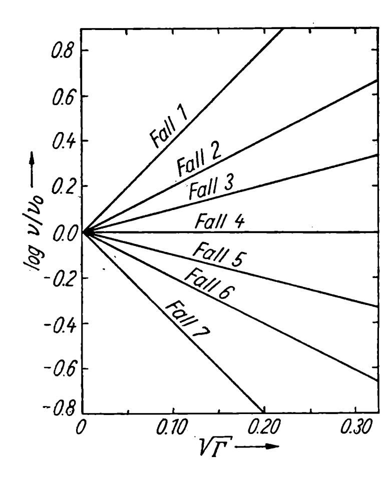
Fall 4: Eine Komponente neutral (Ladung $z = 0$) $\log \frac{v}{v_0} = \mathbf{0}$,

Fall 5: $A^+ + BC^-$, $A^- + BC^+$ $\log\frac{v}{v_0} = -1{,}0112 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0{,}1 = \mathbf{-0{,}101}$,

Fall 6: $A^{++} + BC^-$, $A^- + BC^{++}$ $\log\frac{v}{v_0} = -1{,}0112 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 0{,}1 = \mathbf{-0{,}202}$,

$A^{--} + BC^+$, $A^- + BC^{++}$,

Fall 7: $A^{++} + BC^{--}$, $A^{--} + BC^{++}$ $\log\frac{v}{v_0} = -1{,}0112 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 0{,}1 = \mathbf{-0{,}404}$.



Die Geraden sind in Bild 31 aufgetragen.

Bild 31. *Brönsted*-Gleichung und primärer Salzeffekt für Ionen-Austauschreaktionen $A + BC = AB + C$ mit verschiedengeladenen Ionen nach *La Mer*

Bemerkung: Eine Anzahl von Experimentalbeispielen wurde von *V. La Mer* zusammengestellt, z.B. für:

Fall 1: $2\,[Co(NH_3)_5Br]^{++} + Hg^{++} + 2H_2O = 2\,[Co(NH_3)_5H_2O]^{+++} + HgBr_2$;

Fall 2: $S_2O_8^{--} + 2\,J^- = 2\,SO_4^{--} + J_2$;

Fall 3: Verseifung von Nitrourethan-Ion durch Hydroxyl-Ion

$[NO_2 - N - COOC_2H_5]^- + OH^- = N_2O + CO_3^{--} + C_2H_5OH$;

Fall 4: Rohrzuckerinversion durch Hydroxylion:

$C_{12}H_{22}O_{5} + OH^- =$ Invertzucker;

Fall 5: $H_2O_2 + 2H^+ + 2Br^- = 2H_2O + Br_2$;

Fall 6: $[Co(NH_3)_5Br]^{++} + OH^- = [Co(NH_3)_5OH]^{++} + Br^-$.

Betr. Literatur siehe die einschlägigen Lehrbücher.

Aufgabe 202

Der Nitramid-Zerfall, dessen Bruttogleichung lautet:

$$NH_2NO_2 = N_2O + H_2O$$

wird durch Basen katalysiert, und zwar geht die Reaktion vermutlich über folgende Stufen:

(1) $H_2N{-}NO_2 \rightleftharpoons H{-}N{=}NO \cdot OH$ (Gleichgewicht; Tautomerie),

(2) $H{-}N{=}NO \cdot OH + B \rightleftharpoons {}^-N = NO \cdot OH + BH^+$ (geschwindigkeitsbestimmend),

(3) $^{-}N{=}N\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow O\end{smallmatrix} \leftrightarrow \left[N{=}N\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow O\end{smallmatrix}\right]^-$ (Gleichgewicht; Mesomerie),

(4) $\left[N{=}N\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow O\end{smallmatrix}\right]^- + BH^+ \rightleftharpoons N{\equiv}N{=}O + H_2O + B$.

Es handelt sich also um eine Reaktion, die dem Typ der basenkatalysierten Austauschreaktionen entspricht, für welche die *Brönsted*-Beziehung Gl. (312), (313) und (316), (317) anwendbar ist.

Diese Beziehung soll nun für zwei Fälle aufgestellt werden (Konstanten g und α, sowie die Gleichung), indem man $\log \vec{k}$ gegen K_{YA} bzw. $\log \frac{\vec{k}}{q}$ gegen $\log \frac{q}{p} K_{YA}$ aufträgt und die Konstanten der resultierenden Geraden bestimmt.

1. Fall. Katalyse durch neutrale Basen; vgl. Gl. (312), (314), (318). k_{H_2O} (Ionenprodukt des Wassers) $= 0{,}8 \cdot 10^{-14}$.

Katalysator-Base	Dissoziations-konstante K_B	$\vec{k}$ (gemessen)
1. p-Toluidin	$1{,}18 \cdot 10^{-9}$	1,16
2. m-Toluidin	$4{,}92 \cdot 10^{-10}$	0,64
3. Anilin	$3{,}82 \cdot 10^{-10}$	0,54
4. o-Toluidin	$2{,}47 \cdot 10^{-10}$	0,38
5. p-Chloranilin	$8{,}80 \cdot 10^{-11}$	0,21
6. m-Chloranilin	$2{,}67 \cdot 10^{-11}$	0,081
7. o-Chloranilin	$3{,}81 \cdot 10^{-12}$	0,018

2. Fall. Katalyse durch ionisierte Basen (Säureanionen); vgl. Gl. (315), (316).

Katalysator-Base	Dissoziations-konstante $K_s = K_{YA}$ der entsprechenden Säure	$\vec{k}$ (gemessen)
8. Trimethylacetat-Ion	$9{,}4 \cdot 10^{-6}$	0,822
9. Propionat-Ion	$1{,}32 \cdot 10^{-5}$	0,649
10. Acetat-Ion	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	0,504
11. Saures Bernsteinsäure-Anion (Saures Succinat-Ion)	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	0,320
12. Phenylacetat-Ion	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	0,232
13. Benzoesäure-Anion (Benzoat-Ion)	$6{,}46 \cdot 10^{-5}$	0,189
14. Formiat-Ion	$1{,}765 \cdot 10^{-4}$	0,0822
15. Saures Äpfelsäure-Anion	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	0,0765
16. Saures Tartrat-Ion	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	0,0363
17. Saures Phthalat (ortho)-Ion	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,0290
18. Salicylat-Ion	$1{,}07 \cdot 10^{-3}$	0,0206
19. Monochloracetat-Ion	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,0158
20. Primäres Phosphat-Ion	$7{,}52 \cdot 10^{-3}$	0,0096
21. o-Nitrobenzoat-Ion	$6{,}95 \cdot 10^{-3}$	0,0042
22. Dichloracetat-Ion	$5{,}5 \cdot 10^{-2}$	0,0007

Lösung 202. Fall 1. Nach Gl. (312) ist

$$\vec{k} = g K_{\mathrm{YA}}^{-\alpha} \quad \text{und nach Gl. (318)} \quad K_{\mathrm{YA}} = \frac{k_{\mathrm{H_2O}}}{K_{\mathrm{B}}}, \tag{a}$$

also

$$\log \vec{k} = \log g - \alpha \log k_{\mathrm{H_2O}} + \alpha \log K_{\mathrm{B}}. \tag{b}$$

Man hat für

Substanznummer	$\log K_{\mathrm{B}}$	$\log \vec{k}$
1.	0,0719 — 9	0,0645
2.	0,6920 — 10	0,8062 — 1
3.	0,5821 — 10	0,7324 — 1
4.	0,3927 — 10	0,5798 — 1
5.	0,9445 — 11	0,3222 — 1
6.	0,4265 — 11	0,9085 — 2
7.	0,5809 — 12	0,2553 — 2

In Bild 32 ist $\log \vec{k}$ gegen $\log K_{\mathrm{B}}$ aufgetragen und eine Gerade durch die Punkte gelegt. Für die Neigung der Geraden findet man durch Kombination von zwei auf ihr liegenden Punkten, z. B.:

$$\frac{0{,}20 - (0{,}80 - 3)}{(0{,}20 - 9) - (0{,}0 - 12)} = \frac{2{,}40}{3{,}20} = \mathbf{0{,}75} = \boldsymbol{\alpha}. \tag{c}$$

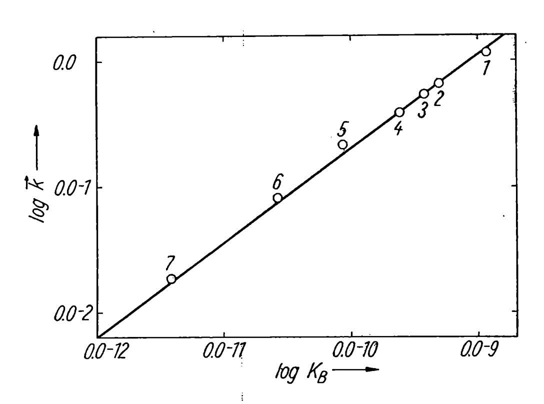


Bild 32. *Brönsted*-Gleichung für die Katalyse des Nitramid-Zerfalls durch neutrale Basen

Setzt man die Zahlenwerte in (b) ein, so erhält man z. B.:

$$0{,}80 - 3 = \log g - 0{,}75 \log (0{,}8 \cdot 10^{-14}) + 0{,}75\,(0{,}00 - 12)$$

oder

$$\log g = 0{,}80 - 3 + 0{,}75\,(-0{,}00 + 12 + 0{,}903 - 15) = 0{,}23 - 4, \tag{d}$$

also

$$\boldsymbol{g = 1{,}70 \cdot 10^{-4}}. \tag{e}$$

Somit

$$\boldsymbol{\vec{k} = 1{,}70 \cdot 10^{-4} K_{\mathrm{YA}}^{-0{,}75}}. \tag{f}$$

Fall 2. Hier handelt es sich um eine Basenkatalyse mit Basen, die durchweg einfach negativ geladen sind; also ist die Gl. (316) maßgebend:

$$\frac{\vec{k}}{q} = g\left(\frac{q}{p} K_{\mathrm{YA}}\right)^{-\alpha} \tag{g}$$

mit $K_{\mathrm{YA}} = K_s$ nach Gl. (315), der Dissoziationskonstanten der Säure; q, die Zahl der Stellen, an denen ein Proton angelagert werden kann, ist bei den organischen Säureanionen durchweg 2, da ein Proton an jedes der beiden O-Atome der Carboxyl- (h) gruppe $-C\left.{}^{O}_{O}\right\}-$ angelagert werden kann; das gleiche trifft beim primären Phosphat-Ion $(HO)_2P\left.{}^{O}_{O}\right\}-$ zu. Dagegen bestehen für p, der Zahl der dissoziierbaren Protonen der Säure, von Fall zu Fall Unterschiede, nämlich

$p = 1$ bei den einbasigen Säuren 8, 9, 10, 12, 13, 14, 18, 19, 21, 22,

$p = 2$ bei den zweibasigen Säuren 11, 15, 16, 17, (i)

$p = 3$ bei der dreibasigen Phosphorsäure 20.

Somit wird mit (g) und (h):

$$\log \vec{k} = \log (2g) - \alpha \log \left(\frac{2}{p} K_s\right). \tag{k}$$

Man hat für

Substanznummer	$\log\left(\frac{q}{p} K_s\right)$	$\log \vec{k}$
8.	0,2742 — 5	0,9149 — 1
9.	0,4216 — 5	0,8122 — 1
10.	0,5465 — 5	0,7024 — 1
11.	0,8062 — 5	0,5051 — 1
12.	0,0342 — 4	0,3655 — 1
13.	0,1113 — 4	0,2765 — 1
14.	0,5478 — 4	0,9149 — 2
15.	0,5798 — 4	0,8837 — 2
16.	0,0170 — 3	0,5599 — 2
17.	0,0969 — 3	0,4624 — 2
18.	0,3304 — 3	0,3139 — 2
19.	0,4472 — 3	0,1987 — 2
20.	0,7001 — 3	0,9823 — 3
21.	0,1430 — 2	0,6232 — 3
22.	0,0414 — 1	0,8451 — 4

In Bild 33 ist $\log \vec{k}$ gegen $\log\left(\frac{q}{p} K_s\right)$ aufgetragen und eine Gerade durch die Punkte gelegt. Für die Neigung der Geraden findet man durch Kombination von zwei auf ihr liegenden Punkten, z.B.:

$$\frac{0{,}600 - 3 - 0{,}00}{0{,}200 - 2 - (0{,}200 - 5)} = -\frac{2{,}400}{3{,}000} = -0{,}80 = -\alpha,$$

$$\alpha = +0{,}80. \tag{l}$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte in (k) erhält man für g z. B.:

$$0{,}600 - 3 = \log(2g) - 0{,}80 \cdot (0{,}200 - 2),$$
$$\log(2g) = 0{,}160 - 4; \quad 2g = 1{,}44 \cdot 10^{-4};$$

also

$$g = 7{,}2 \cdot 10^{-5}. \tag{m}$$

Somit

$$\frac{\vec{k}}{q} = 7{,}2 \cdot 10^{-5} \left(\frac{q}{p} K_{YA}\right)^{-0{,}80}. \tag{n}$$

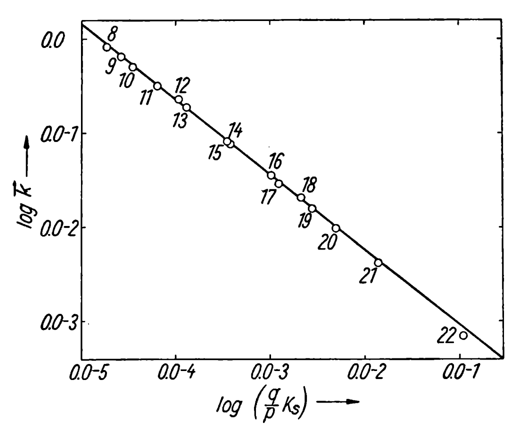


Bild 33. *Brönsted*-Gleichung für die Katalyse des Nitramidzerfalls durch negativ geladene Basen

Aufgabe 203

Die Enolisierung von Aceton,

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 \quad = \quad CH_2{=}C(CH_3){-}O{-}H$$

wird durch Säuren katalysiert, und zwar nach folgendem Schema:

(1) $CH_3{-}CO{-}CH_3 + BH \rightleftharpoons CH_3{-}C(CH_3){=}\overset{+}{O}{-}H\}\bar{B}$ (Oxonium-Ion) geschwindigkeitsbestimmend,

(2) $B^- + H{-}CH_2{-}C(CH_3){=}\overset{+}{O}{-}H\}\bar{B} \rightleftharpoons BH + \bar{C}H_2{-}C(CH_3){=}\overset{+}{O}{-}H\}\bar{B}$ (Gleichgewicht),

(3) $\bar{C}H_2{-}C(CH_3){=}\overset{+}{O}{-}H\}\bar{B} \rightleftharpoons CH_2{=}C(CH_3){-}O{-}H + B^-$

(Die Pfeile über der linken Formel deuten Ladungsausgleich durch Elektronenverschiebung an.)

Das gebildete Enol kann mit Br_2 oder J_2 abgefangen und bestimmt werden.

Dies ist offensichtlich eine Reaktion, die dem Typ der säurenkatalysierten Austauschreaktionen Gl. (315) nach *Brönsted* entspricht, für welche somit die Beziehung Gl. (317) anwendbar ist.

Für einige katalysierende Säuren wurden die folgenden Geschwindigkeitskonstanten gemessen:

Katalysator-Säure	Dissoziations-konstante K_s	$\overleftarrow{k} \cdot 10^6$ (gemessen)
1. Oxalsäure	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$	330
2. Dichloressigsäure	$5{,}5 \cdot 10^{-2}$	220
3. α, β-Dibrompropionsäure	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$	63
4. Monochloressigsäure	$1{,}41 \cdot 10^{-3}$	35
5. Glykolsäure	$1{,}48 \cdot 10^{-4}$	9,1
6. β-Chlorpropionsäure	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$	5,9
7. Bernsteinsäure	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	6,8
8. Essigsäure	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	2,1
9. Propionsäure	$1{,}32 \cdot 10^{-5}$	1,7
10. Saures Oxalat-Ion	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	21

Man ermittle die *Brönsted*-Beziehung Gl. (317), indem man $\log\left(\frac{\overleftarrow{k'}}{p}\right)$ gegen $\log\left(\frac{q}{p} K_s\right)$ aufträgt und die Konstanten der resultierenden Geraden bestimmt.

Lösung 203. Die für diesen Fall maßgebende Beziehung Gl. (317) lautet:

$$\frac{\overleftarrow{k'}}{p} = g'\left(\frac{q}{p} K_s\right)^{1-\alpha}. \tag{a}$$

p, die Zahl der von der Säure abdissoziierbaren Protonen, ist bei Nr. 1 und 7: $p = 2$, bei allen übrigen Säuren ist $p = 1$; q, die Zahl der Stellen des Säureanions, an die ein Proton angelagert werden kann, ist bei den einbasigen organischen Säuren $q = 2$, da jedes der beiden O-Atome der Carboxylgruppe das Proton binden kann.

Somit $q = 2$ bei Nr. 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9; außerdem ist $q = 2$ bei den zweibasigen Säuren, bei denen nur die erste Dissoziationsstufe in Betracht kommt, also bei Nr. 1 und 7, dagegen $q = 4$ beim sauren Oxalation als Säure Nr. 10, da das Anion $C_2O_4^{--}$ vier O-Stellen hat, die für die Anlagerung des Protons in Frage kommen.

Aus (a) erhält man durch Logarithmieren:

$$\log\left(\frac{\overleftarrow{k'}}{p}\right) = \log g' + (1-\alpha)\log\left(\frac{q}{p} K_s\right). \tag{b}$$

Man hat für

Substanznummer	p	q	$\log\left(\frac{q}{p} K_s\right)$	$\log\left(\frac{\overleftarrow{k'}}{p}\right)$
1.	2	2	0,7708 — 2	0,2175 — 4
2.	1	2	0,0414 — 1	0,3424 — 4
3.	1	2	0,1271 — 2	0,7993 — 5
4.	1	2	0,4502 — 3	0,5441 — 5
5.	1	2	0,4713 — 4	0,9590 — 6
6.	1	2	0,3181 — 4	0,7708 — 6
7.	2	2	0,8062 — 5	0,5315 — 6
8.	1	2	0,5464 — 5	0,3222 — 6
9.	1	2	0,4216 — 5	0,2304 — 6
10.	1	4	0,4082 — 4	0,3222 — 5

In Bild 34 sind die Punkte mit der entsprechenden Geraden eingezeichnet. Für die Neigung $(1 - \alpha)$ der Geraden findet man durch Kombination von zwei ihrer Punkte z.B.:

$$\frac{0{,}84 - 5 - (0{,}34 - 6)}{0{,}00 - 2 - (0{,}58 - 5)} = \frac{1{,}50}{2{,}42} = \mathbf{0{,}62 = 1 - \alpha}. \qquad \text{(c)}$$

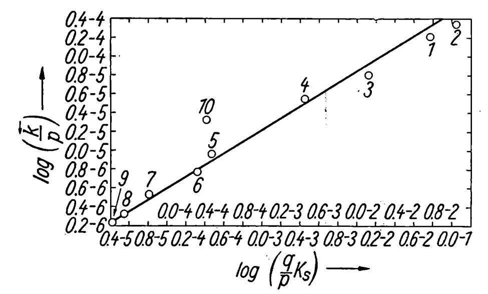


Bild 34. *Brönsted*-Gleichung für die Katalyse der Enolisierung von Aceton durch Säuren

Setzt man die Zahlenwerte in (b) ein, so findet man für g' z.B.:

$$0{,}84 - 5 = \log g' + 0{,}62\,(0{,}00 - 2), \qquad \text{(d)}$$

$$\log g' = 0{,}08 - 3,$$

$$\mathbf{g' = 1{,}2 \cdot 10^{-3}}. \qquad \text{(e)}$$

Somit

$$\frac{\overleftarrow{k'}}{p} = \mathbf{1{,}2 \cdot 10^{-3}\left(\frac{q}{p}\,K_s\right)^{0{,}62}}. \qquad \text{(f)}$$

°Aufgabe 204

Es soll die zugängliche Oberfläche a) eines $ZnO—Fe_2O_3$-Gemisches und b) eines Kaolin-Präparates durch Messung der Adsorptionsisothermen von Methanoldampf bei 20°C bestimmt werden. Methanol hat bei 20°C den Dampfdruck (Sättigungsdruck) $p_0 = 96$ Torr und die Dichte $\varrho = 0{,}7923$; das Molekulargewicht ist $M = 32{,}04$; $\alpha = \frac{O_a}{O_s} = 1$; vgl. Gl. (320). Die Adsorptionsversuche ergaben die folgenden Meßresultate:

Fall a) $ZnO—Fe_2O_3$. a = millimol adsorbiertes Methanol pro g $ZnO—Fe_2O_3$-Gemisch; p = Gasdruck von Methanoldampf in Torr.

	a	p		a	p
1.	0,27	3	8.	0,64	30
2.	0,32	4	9.	0,645	40
3.	0,35	5	10.	0,655	50
4.	0,48	10	11.	0,66	60
5.	0,55	15	12.	0,71	70
6.	0,585	20	13.	0,96	80
7.	0,62	25			

Fall b) Kaolin. a = millimol adsorbiertes Methanol pro g Kaolin; p = Gasdruck von Methanoldampf in Torr.

	a	p		a	p
1.	0,072	1	8.	0,405	20
2.	0,120	2	9.	0,467	25
3.	0,158	3	10.	0,524	30
4.	0,189	4	11.	0,678	40
5.	0,212	5	12.	0,867	50
6.	0,289	10	13.	1,054	60
7.	0,343	15	14.	1,288	70

Vgl. Gl. (319) bis (330).

Lösung 204. In Bild 35 sind die Meßergebnisse in einem $a \to p$-Diagramm aufgetragen. Man erkennt, daß im Falle a) ein praktisch horizontales Mittelstück der Adsorptionsisothermen, also ein Sättigungswert vorhanden ist. Man kann also zur Bestimmung der Zahl der Adsorptionszentren z^s die *Langmuir*sche Adsorptionsisotherme Gl. (304) verwenden. Die Adsorptionskurve an Kaolin (Fall b) weist dagegen einen ~-förmigen Verlauf ohne horizontales Mittelstück auf. Somit muß man auf die allgemeinere Adsorptionsisotherme (mit Kapillarkondensation) von *Brunauer, Emmett* und *Teller* Gl. (325) und (327) zurückgreifen.

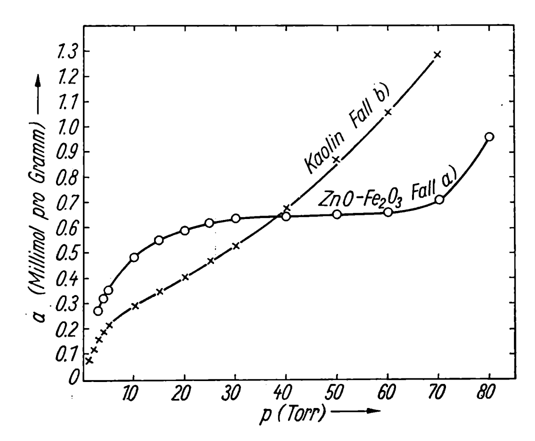


Bild 35. Adsorptionskurven von Methanoldampf: $a \to p$-Diagramm

Zur Bestimmung von z_s im Falle a) berechnet und zeichnet man die umgeformte *Langmuir*-Adsorptionsisotherme Gl. (324) im $p/a \to p$-Diagramm. Vergleichsweise wurden die Ergebnisse auch mit den umgeformten allgemeinen Adsorptionsisothermen Gl. (328) im $\frac{p}{a(p_0 - p)} \to p/p_0$-Diagramm ausgewertet.

In gleicher Weise wurde im Fall b) verfahren. Daselbst ist auf jeden Fall die Auswertung der allgemeineren Adsorptionsisothermen maßgebend. Zum Vergleich wurden aber auch hier die Ergebnisse nach der *Langmuir*-Adsorptionsisothermen ausgewertet.

Im folgenden sind die notwendigen rechnerischen Umformungen zusammengestellt; der Dampfdruck von Methanol beträgt $p_0 = 96$ Torr.

Fall a):

	p	p/a	$(p/p_0) \cdot 10^2$	$\frac{p}{a(p_0 - p)} \cdot 10^2$
1.	3	11,1	3,125	11,95
2.	4	12,5	4,165	13,6
3.	5	14,3	5,21	15,7
4.	10	20,8	10,42	24,2
5.	15	27,3	15,63	33,7
6.	20	34,2	20,83	45,0
7.	25	40,3	26,05	56,8
8.	30	46,9	31,25	71,0
9.	40	62,0	41,65	111
10.	50	76,4	52,1	166
11.	60	90,9	62,5	
12.	70	98,6	72,9	
13.	80	83,3	83,3	

Fall b):

	p	p/a	$(p/p_0)\cdot 10^2$	$\frac{p}{a(p_0-p)}\cdot 10^2$
1.	1	13,90	1,042	14,6
2.	2	16,67	2,084	17,7
3.	3	19,0	3,125	20,4
4.	4	21,2	4,165	23,0
5.	5	23,6	5,21	26,0
6.	10	34,6	10,42	40,2
7.	15	43,7	15,63	54,0
8.	20	49,4	20,83	65,0
9.	25	53,5	26,05	75,4
10.	30	57,3	31,25	86,8
11.	40	59,0	41,65	105,4
12.	50	57,7	52,1	125,4
13.	60	56,9	62,5	158,0
14.	70	54,3	72,9	209,0

In Bild 36 ist für beide Fälle das $p/a \rightarrow p$-Diagramm aufgezeichnet. Nach Gl. (324) gibt die Neigung der Geraden die Größe $1/z_s$. Für diese Neigung liest man aus der

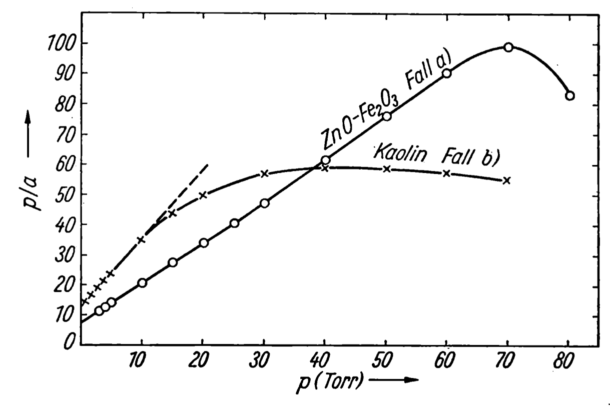


Bild 36. Adsorptionskurven von Methanoldampf: $p/a \rightarrow p$-Diagramm

Kurve für den Fall a) ab: $1/z_s = \frac{90{,}9 - 11{,}1}{60 - 3} = 1/0{,}714;$ (a)

also $\mathbf{z_s = 0{,}714}$ **millimol/g**

oder $0{,}714 \cdot 6{,}024 \cdot 10^{20} = \mathbf{4{,}3 \cdot 10^{20}}$ **Molekeln Methanol g/ZnO—Fe₂O₃-Mischung.** (b)

Für den Fall b) würde sich hiermit ergeben:

$$1/z_s = \frac{38{,}5}{17} = 1/0{,}442; \quad \text{(c)}$$

also

$\mathbf{z_s = 0{,}442}$ **millimol/g**

oder

$0{,}442 \cdot 6{,}024 \cdot 10^{20} = \mathbf{2{,}66 \cdot 10^{20}}$ **Molekeln Methanol/g Kaolin.** (d)

In Bild 37 ist für die beiden Fälle das $\frac{p}{a(p-p)} \rightarrow p/p_0$-Diagramm aufgezeichnet. Nach (330) erhält man durch Extrapolation der Geraden auf $p/p_0 = 1$ als Ordinatenabschnitt $1/z_s$.

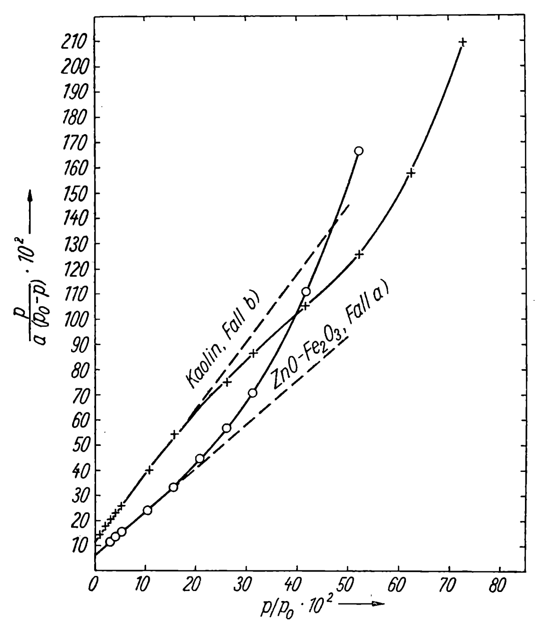


Bild 37. Adsorptionskurven von Methanoldampf: $p/a\,(p_0-p) \rightarrow p/p_0$-Diagramm

Man findet für Fall a):

$$1/z_s = 187 \cdot 10^{-2}, \quad \boldsymbol{z_s = 0{,}535 \text{ millimol/g}}$$

oder

$$0{,}535 \cdot 6{,}024 \cdot 10^{20} = \mathbf{3{,}22 \cdot 10^{20}} \textbf{ Molekeln Methanol/g } \mathbf{ZnO{-}Fe_2O_3}\textbf{-Mischung.} \qquad \text{(e)}$$

Für Fall b) ergibt sich:

$$1/z_s = 289 \cdot 10^{-2}, \quad \boldsymbol{z_s = 0{,}346 \text{ millimol/g}}$$

oder

$$0{,}346 \cdot 6{,}024 \cdot 10^{20} = \mathbf{2{,}08 \cdot 10^{20}} \textbf{ Molekeln Methanol/g Kaolin.} \qquad \text{(f)}$$

Nach Gl. (329) läßt sich z_s auch bestimmen durch:

$$z_s = \frac{1}{\nu + \beta},$$

also für Fall a) mit der Neigung der Geraden $\nu = \frac{33{,}7 - 11{,}95}{15{,}63 - 3{,}125} = \mathbf{1{,}74}$ (g)
und dem Abschnitt auf der Ordinatenachse ($p/p_0 = 0$), $\beta = 6{,}5 \cdot 10^{-2}$:

$$\boldsymbol{z_s} = \frac{1}{1{,}74 + 0{,}065} = \mathbf{0{,}555 \text{ millimol/g}} \qquad \text{(h)}$$

oder

$$\mathbf{3{,}35 \cdot 10^{20}} \textbf{ Molekeln Methanol/g } \mathbf{ZnO{-}Fe_2O_3}\textbf{-Mischung.} \qquad \text{(i)}$$

Für Fall b):
$$\nu = \frac{40,2 - 14,6}{10,42 - 1,042} = 2,73 \quad \text{und} \quad \beta = 12 \cdot 10^{-2}, \tag{k}$$

$$z_s = \frac{1}{2,73 + 0,12} = \mathbf{0,351\ millimol/g}$$

oder

$$\mathbf{2,12 \cdot 10^{20}\ Molekeln\ Methanol/g\ Kaolin.} \tag{l}$$

Nach Gl. (322) ist der Flächenbedarf einer Molekel Methanol

$$q_M = 1,33 \left(\frac{32,04}{0,7923 \cdot 6,024 \cdot 10^{23}}\right)^{2/3} \text{cm}^2 = 22 \cdot 10^{-16}\,\text{cm}^2, \tag{m}$$

und somit die zugängliche Oberfläche der Adsorbentien O_s nach Gl. (319) und (320) mit $\alpha = 1$

im Fall a mit (b):

$$O_s = 4,3 \cdot 10^{20} \cdot 22 \cdot 10^{-16} = 94,6 \cdot 10^4\,\text{cm}^2 = \mathbf{94,6\ m^2/g}; \tag{n}$$

im Fall b mit (l):

$$O_s = 2,12 \cdot 10^{20} \cdot 22 \cdot 10^{-16} = \mathbf{46,7\ m^2/g}. \tag{o}$$

Bemerkung: Der Vergleich der erhaltenen Werte für die Zahl der Adsorptionszentren zeigt, daß die nach der allgemeinen Adsorptionsisothermen errechneten Werte:

z_s (Fall a) $= 3,35 \cdot 10^{20}$; vgl. (i),
z_s (Fall b) $= 2,12 \cdot 10^{20}$; vgl. (l),

um etwa 20% kleiner sind als die entsprechenden, ohne Berücksichtigung der Kapillarkondensation nach der *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen bestimmten Werte:

z_s' (Fall a) $= 4,3 \cdot 10^{20}$; vgl. (b),
z_s (Fall b) $= 2,66 \cdot 10^{20}$; vgl. (d).

Das ist durchaus plausibel; denn die Nichtberücksichtigung der Kapillarkondensation täuscht einen zu hohen Sättigungswert der *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen vor, da die monomolekulare Oberflächenbedeckung schon vor der völligen Absättigung durch weitere Molekelschichten des Adsorpts überlagert wird; letztere werden bei der *Langmuir*schen Isothermen unter den z_s-Werten der Adsorptionszentren mitgezählt.

Demgegenüber kommt *K. E. Zimens* im Handbuch der Katalyse von *G.-M. Schwab*, Bd. IV, Seite 197–199 beim Vergleich einer Anzahl von Adsorptionsisothermen von Methanol an verschiedenen Adsorbentien zu der überraschenden Feststellung, daß die nach der allgemeinen Adsorptionsisothermen von *Brunauer, Emmett* und *Teller* berechnete Zahl der Adsorptionszentren nur die Hälfte bis ein Siebentel der nach der *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen ermittelten z_s-Werte ausmacht. In den hier behandelten Beispielen findet er z.B. (Tabelle 10) z_s (Fall a) $= 0,7 \cdot 10^{20}$, z_s (Fall b) $= 0,42 \cdot 10^{20}$. Eine Überprüfung seiner Auswertung zeigt aber, daß ein systematischer Rechenfehler der Grund dieser großen Diskrepanzen ist: Bei der Berechnung von $z_s = \frac{1}{\nu + \beta}$ hat der Autor bei allen Werten von β versehentlich den Faktor 10^{-2} weggelassen, so daß der Nenner entsprechend zu groß wird. Somit entfallen auch die vom Autor auf Grund seines Befundes gezogenen Schlüsse.

Um einwandfreie Vergleiche ziehen zu können, verwendet man heute zur Oberflächenbestimmung allgemein als Standardmessung die Adsorption von Stickstoff bei dessen Siedepunkt, in zweiter Linie auch die Adsorption von Argon oder Butan.

*Aufgabe 205

Man berechne die Quantenausbeute der photochemischen Zersetzung von Jodwasserstoff in Hexanlösung,

$$2\,HJ = H_2 + J_2.$$

Es wurde Licht der Wellenlänge 2820 Å durch eine Absorptionsküvette von $V = 10,00\,\text{cm}^3$ Inhalt geschickt; diese ist mit einer 0,8045 m Lösung von HJ in

Hexan gefüllt. Durch Messungen mit einer geeichten Thermosäule wurde festgestellt, daß während des Versuches $1{,}315 \cdot 10^9$ erg Lichtenergie in der Küvette absorbiert worden waren. Nach Abschluß des Versuches war die Konzentration der HJ-Lösung noch $c_2 = 0{,}7493$ mol/lit. Vgl. Gl. (335).

Lösung 205. Während der Reaktion wurden $n_r = (c_1 - c_2)\, V$ Mole umgesetzt. Da c in mol/lit angegeben wird, ist $V = 0{,}010$ lit. Setzt man diesen und die anderen Versuchswerte in Gl. (335) ein, so erhält man:

$$\varphi = \frac{1{,}196 \cdot 10^{16}\,(0{,}8045 - 0{,}7493) \cdot 0{,}01}{1{,}315 \cdot 10^{9} \cdot 2820} = \mathbf{1{,}78} \text{ als Quantenausbeute.}$$

°Aufgabe 206

Bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen nach *Fischer-Tropsch*,

$$CO + 2H_2 = CH_2\langle + H_2O,$$

wird ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd im Verhältnis 2 : 1 (Synthesegas) zusammen mit rd. 20% Inertgasen (z.B. N_2) in einem Temperaturbereich zwischen 185 und 200°C bei Atmosphärendruck oder bei 5 bis 20 Atm an einem Kobaltkontakt (Kobalt-Thorium-Magnesium-Kieselgur-Mischkatalysator) – neuerdings vorzugsweise auch an Eisenkontakten – zur Reaktion gebracht mit einer Gasbelastung von etwa 100 Nm³ Synthesegas auf 1 m³ Kontaktschüttvolumen pro Stunde. Um einen Einblick in die Reaktionskinetik dieser heterogenen Gasreaktion an Kobaltkontakten zu erhalten, wurden unter geeigneter Variation der technischen Bedingungen die folgenden Messungen der Umsatzgeschwindigkeit $-\frac{d[CO]}{dt}$ vorgenommen:

1. $\vartheta = 185°C$, Gesamtdruck $p_{tot} = 18$ Atm, Volumverhältnis $y = [H_2]/[CO] = 2{,}0$; Variation des Gesamtpartialdruckes oder des Gesamtvolumprozentgehaltes der Reaktionsteilnehmer (CO, H_2), [R-%].

[R-%] in Vol.-% der Reaktionsteilnehmer	$-\frac{d[CO]}{dt} \cdot 10^7$ in mol CO pro sec und cm³ Kontakt
20,5	2,64
33,5	4,22
46,2	5,75
51,5	6,37
63,6	7,76
74,0	8,91
85,1	10,11
97,8	11,46

2. $\vartheta = 185°C$, Gesamtdruck $p_{tot} = 18$ Atm, $p_{CO} = 2$ Atm; Variation des Volumverhältnisses $y = [H_2]/[CO]$.

p_{H_2} in Atm	y	$-\frac{d[CO]}{dt} \cdot 10^7$ in mol CO pro sec und cm³ Kontakt
2,94	1,47	2,30
3,22	1,61	2,76
3,58	1,79	3,39
4,00	2,00	4,22
4,46	2,23	5,24
4,76	2,38	5,93
4,98	2,49	6,47

Man ermittle hieraus die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit und deute den Reaktionsmechanismus. Vgl. Gl. (340) bis (347).

Lösung 206. Trägt man die Daten unter 1. kurvenmäßig auf (Bild 38), so erkennt man eine praktisch lineare Abhängigkeit der CO-Umsatzgeschwindigkeit von der

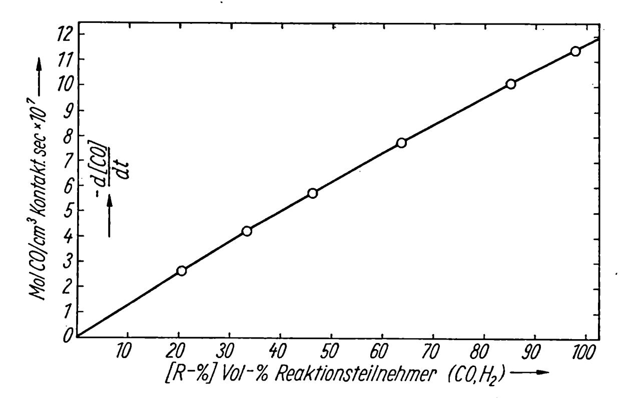


Bild 38. *Fischer-Tropsch*-Synthese $CO + 2H_2 = \rangle CH_2 + H_2O$: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktantenkonzentration

$1/[R\text{-}\%]$	$-1\Big/\frac{d[CO]}{dt}$
$4{,}88 \cdot 10^{-2}$	$0{,}379 \cdot 10^{7}$
$3{,}00 \cdot 10^{-2}$	$0{,}237 \cdot 10^{7}$
$2{,}16 \cdot 10^{-2}$	$0{,}174 \cdot 10^{7}$
$1{,}94 \cdot 10^{-2}$	$0{,}157 \cdot 10^{7}$
$1{,}57 \cdot 10^{-2}$	$0{,}129 \cdot 10^{7}$
$1{,}35 \cdot 10^{-2}$	$0{,}112 \cdot 10^{7}$
$1{,}175 \cdot 10^{-2}$	$0{,}099 \cdot 10^{7}$
$1{,}023 \cdot 10^{-2}$	$0{,}087 \cdot 10^{7}$

Reaktantenkonzentration mit einem Abbiegen der Kurve bei höherer Reaktantenkonzentration in der Art einer Adsorptionsisothermen Gl. (304), (340). Zur Untersuchung und Eliminierung dieses möglichen Adsorptionseinflusses trägt man wie bei der *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen [vgl. Gl. (323) und Aufgabe 197] $-1\Big/\frac{d[CO]}{dt}$ gegen $1/[R\text{-}\%]$ auf (Bild 39).

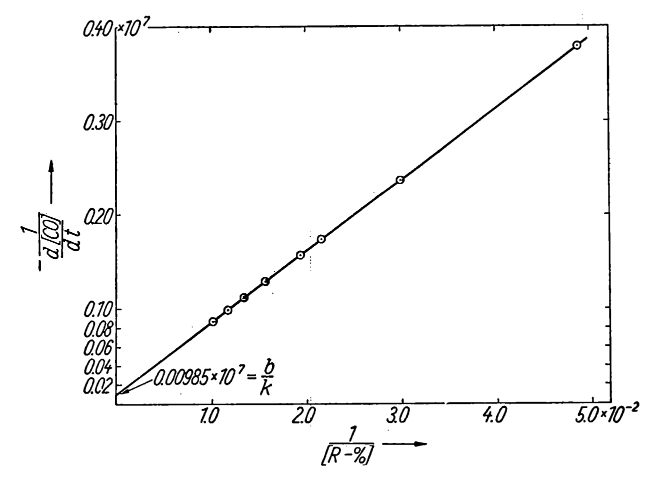


Bild 39. *Fischer-Tropsch*-Synthese: Bestimmung der Konstanten der *Langmuir*schen Adsorptionsisothermen und der Gesamt-Reaktionsordnung

Man erkennt die lineare Abhängigkeit zwischen $1\Big/\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{CO}]}{\mathrm{d}\,t}$ und $1/[R\text{-}\%]$. Somit läßt sich der funktionale Zusammenhang zwischen $\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{CO}]}{\mathrm{d}\,t}$ und $[R\text{-}\%]$ nach Art der Adsorptionsisothermen nach Gl. (340) in folgender Weise ausdrücken:

$$-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{CO}]}{\mathrm{d}\,t} = \frac{k\,[R\text{-}\%]}{1 + b\,[R\text{-}\%]} \quad \text{oder} \quad -1\Big/\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{CO}]}{\mathrm{d}\,t} = \frac{1}{k}\,\frac{1}{[R\text{-}\%]} + \frac{b}{k}\,. \tag{a}$$

Aus Bild 39 oder rechnerisch aus den Meßdaten lassen sich die Parameter der Geraden $1/k$ und b/k bestimmen:

Die Steigung der Geraden (a) $1/k$ wird nach den obigen Daten z. B.:

$$1/k = \frac{(0{,}379 - 0{,}087)\cdot 10^{7}}{(4{,}88 - 1{,}023)\cdot 10^{-2}} = 7{,}575\cdot 10^{7}, \quad k = 0{,}132\cdot 10^{-7}; \tag{b}$$

ebenso wird mit

$$b = k\Big/\left(\frac{-\mathrm{d}\,[\mathrm{CO}]}{\mathrm{d}\,t}\right) - 1/[R\text{-}\%] \text{ nach (a) z. B.:}$$

$$b = 0{,}132\cdot 10^{-7}/(11{,}46\cdot 10^{-7}) - 1{,}023\cdot 10^{-2} = 0{,}13\cdot 10^{-2}. \tag{c}$$

Die Extrapolation der Geraden (a) in Bild 39 auf $1/[\mathrm{R}\text{-}\%] = 0$ ergibt $b/k = 0{,}00985\cdot 10^{7}$ in Übereinstimmung mit (c) und (b). Setzt man die Werte k und b aus (b) und (c) in (a) ein, so hat man

$$-\frac{\mathbf{d}\,[\mathbf{CO}]}{\mathbf{d}\,t} = \frac{0{,}132\cdot 10^{-7}\,[R\text{-}\%]}{1 + 0{,}13\cdot 10^{-2}\,[R\text{-}\%]} \tag{d}$$

als formelmäßige Beschreibung der ersten Versuchsserie (Bild 38).

Demnach ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der ersten Ordnung in bezug auf die Gesamtkonzentration an H_2 und CO, wenn deren Partialdruck im Synthesegas nicht zu hoch ist. Für die Reaktionsgeschwindigkeit muß man also im linearen Bereich ansetzen:

$$-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{CO}]}{\mathrm{d}\,t} = k'\,p_{\mathrm{H_2}}^{u}\,p_{\mathrm{CO}}^{v} = k'\,y^{u}\,p_{\mathrm{CO}}^{u+v} \quad \text{mit} \quad y = p_{\mathrm{H_2}}/p_{\mathrm{CO}}\,, \tag{e}$$

wobei nach dem obigen Ergebnis $u + v = 1$ ist; also:

$$-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{CO}]}{\mathrm{d}\,t} = k'\,p_{\mathrm{CO}}\,y^{u}. \tag{f}$$

Um den Exponenten u zu ermitteln, muß man die zweite Versuchsserie auswerten, in der p_{CO} konstant gehalten, aber y variiert wurde.

Gleichung (f) logarithmiert ergibt:

$$\log\left(-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{CO}]}{\mathrm{d}\,t}\right) = u\log y + \log\,(k'\,p_{\mathrm{CO}})\,, \tag{g}$$

also eine Gerade mit der Steigung u, wenn man $\log\left(-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{CO}]}{\mathrm{d}\,t}\right)$ gegen $\log y$ aufträgt (Bild 40).

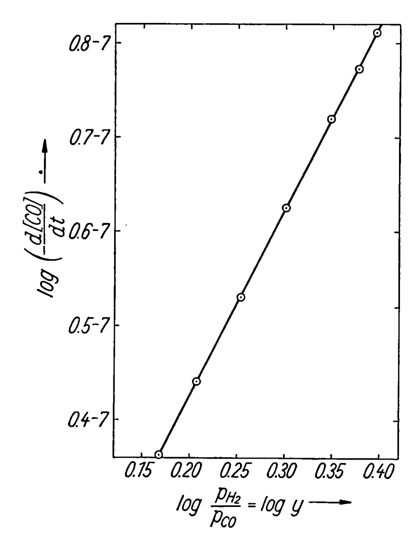


Bild 40. *Fischer-Tropsch*-Synthese: Bestimmung der Reaktionsordnung für die einzelnen Reaktaten

$\log y$	$\log\left(-\frac{d[CO]}{dt}\right)$
0,168	0,362 – 7
0,207	0,441 – 7
0,253	0,530 – 7
0,301	0,625 – 7
0,348	0,719 – 7
0,377	0,773 – 7
0,396	0,811 – 7

Man erkennt aus Bild 40 oder durch rechnerische Auswertung der zweiten Versuchsserie, daß die Steigung praktisch $u = 2$ ist; z.B.:

$$\boldsymbol{u} = \frac{0{,}719 - 0{,}362}{0{,}348 - 0{,}168} = \frac{0{,}357}{0{,}180} = \mathbf{1{,}985} \approx \mathbf{2}; \quad \text{(h)}$$

somit

$$\boldsymbol{v} = 1 - u = \mathbf{-1}.$$

Das Adsorptionsglied der Gleichung (d) hat bei dieser Auswertung prozentual nur einen kleinen Einfluß, da die Partialdrucke der zweiten Versuchsserie entsprechend klein gewählt wurden. Hiermit wird die Reaktionsgleichung (e):

$$-\frac{\mathbf{d\,[CO]}}{\mathbf{d}\boldsymbol{t}} = \boldsymbol{k'}\,\boldsymbol{p}_{\mathbf{H_2}}^{\mathbf{2}}/\boldsymbol{p}_{\mathbf{CO}}\,. \quad \text{(i)}$$

Dies bedeutet nach Gl. (346), daß CO am Kontakt so stark adsorbiert wird, daß fast die ganze aktive Oberfläche mit CO gesättigt ist. An den CO-freien Bezirken reagiert der schwach adsorbierte Wasserstoff nach der Gleichung

$$2\,H_2 + CO = CH_2\!\!< + H_2O$$

(daher von zweiter Ordnung in bezug auf den H_2-Druck)

mit Kohlenoxyd, das durch die starke Besetzung der aktiven Oberfläche seinen eigenen Umsatz hemmt. Das in der ersten Versuchsserie bei höheren Partialdrucken des Reaktantengemisches gefundene Adsorptionsglied der Gleichung (d) muß also davon herrühren, daß bei hohen Drucken sich auch die Adsorption des Wasserstoffs in der allmählichen Besetzung der CO-freien aktiven Oberfläche bemerkbar macht; vgl. Gl. (347). Das Adsorptionsglied der Gleichung (d) ist also eine Funktion vom H_2-Partialdruck. Mit Rücksicht darauf lautet die Verallgemeinerung von (i) für einen größeren Druckbereich:

$$-\frac{d\,[CO]}{d\,t} = k'\,\frac{p_{H_2}^2}{p_{CO}}\,\frac{1}{1 + b'\,p_{H_2}}\,. \quad \text{(k)}$$

Zur Bestimmung der Konstanten vergleicht man (k) mit (d), indem man (k) entsprechend umformt. Man hat

$$\left.\begin{array}{l} [R\text{-}\%] = \text{Vol.-\% CO} + \text{Vol.-\% } H_2 = \text{Vol.-\% CO } (1 + y) \\ \text{mit} \quad y = [H_2]/[CO] \quad \text{nach (e)}, \end{array}\right\} \quad \text{(l)}$$

$$\frac{[R\text{-}\%]}{100} = \frac{p_{\mathrm{CO}}}{p_{\mathrm{tot}}}(1+y) \quad \text{oder} \quad p_{\mathrm{CO}} = p_{\mathrm{tot}}\frac{[R\text{-}\%]}{100}\Big/(1+y) \tag{m}$$

$$\text{und} \quad p_{\mathrm{H_2}} = p_{\mathrm{CO}}\, y \quad \text{oder} \quad p_{\mathrm{H_2}} = p_{\mathrm{tot}}\frac{[R\text{-}\%]}{100}\, y/(1+y)\,. \tag{n}$$

Setzt man (m) und (n) in (k) ein, so ergibt sich:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CO}]}{\mathrm{d}t} = k'\, p_{\mathrm{tot}} \frac{y^2}{1+y}\, \frac{[R\text{-}\%]}{100}\, \frac{1}{1 + b'\, p_{\mathrm{tot}}\frac{[R\text{-}\%]}{100}\, y/(1+y)}\,. \tag{o}$$

Nach den für Gleichung (d) geltenden Versuchsbedingungen der ersten Serie ist $p_{\mathrm{tot}} = 18$ Atm und $y = 2$; also wird (o) für diesen Fall:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CO}]}{\mathrm{d}t} = \frac{k' \cdot 18}{100} \cdot \frac{4}{3}\,[R\text{-}\%]\, \frac{1}{1 + \frac{b' \cdot 18 \cdot 2}{100 \cdot 3}[R\text{-}\%]}\,. \tag{p}$$

Der Vergleich von (p) mit (d) ergibt:

$$\frac{k' \cdot 18 \cdot 4}{3 \cdot 100} = 0{,}132 \cdot 10^{-7}, \quad \frac{b' \cdot 18 \cdot 2}{3 \cdot 100} = 0{,}13 \cdot 10^{-2};$$

$$k' = 0{,}550 \cdot 10^{-7}, \quad b' = 1{,}08_3 \cdot 10^{-2}. \tag{q}$$

Durch Einsetzen von (q) in (k) erhält man schließlich die gesuchte Reaktionsgleichung, welche die beiden Versuchsserien quantitativ beschreibt:

$$-\frac{\mathbf{d}\,[\mathbf{CO}]}{\mathbf{d}t} = \mathbf{0{,}550}\,\frac{p_{\mathrm{H_2}}^2}{p_{\mathrm{CO}}}\, \frac{1}{1 + 1{,}08_3 \cdot 10^{-2} p_{\mathrm{H_2}}}\,. \tag{r}$$

Bemerkung: Die Umsatzgeschwindigkeiten lassen sich zumeist unter technischen Bedingungen nicht unmittelbar bestimmen, da man nicht voraussetzen kann, daß die Ofenleistung über die ganze Kontaktschichtlänge gleich ist. Man kann aber mit Hilfe einer von *G. Damköhler* in: *A. Eucken* und *M. Jakob*, Der Chemieingenieur, Bd. III, 1; Seite 382, Formel b 26 angegebenen und abgeleiteten Beziehung die Umsatzgeschwindigkeit in der letzten Kontaktschicht berechnen. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß insbesondere bei stark exothermen Reaktionen die Wandtemperatur des Kontaktofens nicht mit der Temperatur im Ofen übereinstimmt. Diese ist vielmehr in der Rohrachse am höchsten, fällt parabolisch gegen die Außenwand ab und geht mit einem Temperatursprung in die Temperatur des Kühlmediums über. Kennt man die Aktivierungsenergie der Reaktion für den Ofenkontakt, die Wärmeleitzahl im Kontaktraum und die Wärmeübergangszahl, so läßt sich auf Grund der Gleichung für die Wärmeableitung in einem Zylinder aus der über den Rohrquerschnitt gemittelten Umsatzgeschwindigkeit die Umsatzgeschwindigkeit für die Wandtemperatur berechnen. Vgl. *W. Brötz*, Z. Elektrochem. **53**, 301 (1949); *W. Brötz* und *W. Rottig*, Z. Elektrochem. **56**, 896 (1952).

*Aufgabe 207

Nickel (Atomgewicht 58,69) wird gravimetrisch als wasserunlösliches Ni-Dimethylglyoxim (Molgewicht $M = 288{,}92$) bestimmt nach der Gleichung

$$\mathrm{Ni^{++}} + 2\,\mathrm{CH_3C(NOH)C(NOH)CH_3} + 2\,\mathrm{NH_3} = \mathrm{Ni[CH_3(NO)C(NOH)CH_3]_2} + 2\,\mathrm{NH_4^+}.$$

Diese Bestimmung ist auch in Gegenwart beträchtlicher Mengen von Kobalt (Co^{++}) möglich; Kobalt wird mitgefällt, gleichzeitig bleibt Nickel in Lösung.

Es sollen die Verhältnisse in einer Lösung, die 1 mol Ni^{++}- und 1 mol Co^{++}-Ionen enthält, untersucht werden, und zwar a) die Brauchbarkeit der gravimetrischen Ni-

Bestimmungsmethode, b) die Reinheit von Ni-Dimethylglyoxim im Niederschlag (Verhältnis von Ni-Dimethylglyoxim zur Auswaage); hieraus soll c) die Nickelausbeute bei der Fällung berechnet werden, also das Verhältnis von gefälltem Nickel zu dem ursprünglich in der Lösung vorhandenem Gesamtnickel.

Zu diesem Zweck wird die Lösung durch Zugabe von 0,50 mc (Millicurie) $^{63}Ni^{++}$ markiert Die Fällung mit Dimethylglyoxim ergibt eine Auswaage von 285,0 g. Eine Radioaktivitätsmessung zeigt eine spezifische Aktivität S des Niederschlags von 1,61 μc/g (Mikrocurie/gramm) an.

Lösung 207 a) Die theoretische Menge Niederschlag in der 1 m-Ni^{++}-Lösung ist 288,9 g, die wirkliche Auswaage 285,0 g. Somit ist **die Niederschlagsmenge** um $\frac{285{,}0 - 288{,}9}{288{,}9} \cdot 100 = \mathbf{1{,}35\,\%}$ **zu klein,** die Methode also unter den vorgegebenen Bedingungen gerade noch verwendbar.

b) Die in der Versuchslösung vorhandene spezifische Aktivität des Ni von 0,50 mc/mol Ni muß auch im Niederschlag erhalten bleiben. Sie erscheint vermindert in dem Ausmaß, wie das gefällte Ni-Dimethylglyoxim durch Co verunreinigt ist; also:

Spezifische Aktivität des Niederschlags $1{,}61\ \mu c/g$,

spezifische Aktivität des reinen Ni-Dimethylglyoxim $0{,}50/288{,}9 = 1{,}73\ \mu c/g$;

Reinheit des Niederschlags $\frac{1{,}61}{1{,}75} \cdot 100 = \mathbf{93{,}0\,\%}$.

c) **Nickelausbeute** $\frac{285{,}0}{288{,}9} \cdot 93{,}0 = \mathbf{91{,}7\,\%\,Ni}$.

Trotzdem über 8 Prozent Ni in Lösung bleiben, ist die gravimetrische Methode unter den gegebenen Umständen noch brauchbar, weil Co mitausfällt, wodurch das Ni-Defizit fast kompensiert wird.

Bemerkung. Diese Aufgabe gibt ein einfaches Beispiel für die Verwendung von radioaktiven Isotopen als Indikatoren. Die Indikatormethode hat sich in neuerer Zeit zu einer wertvollen Forschungsmethode entwickelt. Der Zusatz eines radioaktiven Isotops kommt einer Markierung von Atomen dieses Elements gleich, deren Weg dann bei Diffusionsvorgängen, chemischen und biologischen Reaktionen verfolgt werden kann. Die radioaktiven Strahlungen gestatten den Nachweis von unwägbar kleinen Stoffmengen (10^{-24} g), während die Leistungsfähigkeit der chemischen Mikroanalyse ihre Grenze bei 10^{-6} g hat.

Für medizinische Zwecke kommen eine ganze Reihe von künstlich darstellbaren radioaktiven Isotopen in Betracht; so ^{14}C und ^{11}C für Stoffwechseluntersuchungen, ^{32}P für Untersuchungen des Phosphorstoffwechsels und für die Erforschung von Knochenerkrankungen, Auf- und Abbau der weißen und roten Blutkörperchen, ^{35}S für Proteinforschungen, Leukämiebehandlung, ^{22}Na, ^{24}Na, ^{42}K und ^{45}Ca für Untersuchungen des Mineralstoffwechsels, Durchblutungsversuche (Blutvolumen), Kreislaufdiagnostik, Erforschung der Permeabilität der Kapillarwände von Magen, Darm, Auge und Ohr, ^{131}J für das Studium der Schilddrüsenfunktion und von Schilddrüsenerkrankungen, insbesondere der Tumorendiagnostik; hierzu wird auch ^{32}P verwendet. Auf der Anwendung von ^{32}P und ^{74}As beruht die Lokalisation und Abgrenzung von Hirngeschwülsten, in denen sich diese Isotope bis zur hundertfachen Aktivität anreichern.

Womöglich sollen für die Indikatorenmethode radioaktive Isotope mit nicht zu kleiner Halbwertszeit verwendet werden. Ein Beispiel für die sonst auftretenden Schwierigkeiten gibt die nächste Aufgabe 208.

Aufgabe 208

Das Verteilungsgleichgewicht von Jod zwischen zwei Lösungsmitteln I und II soll bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird eine 0,1 n-Jodlösung im Lösungsmittel I (Stammlösung) mit dem radioaktiven, aber kurzlebigen ^{132}J markiert, und eine bestimmte Menge dieser Stammlösung mit einer bestimmten Menge des Lösungsmittels II durch Schütteln ins Gleichgewicht gebracht. Sodann wird eine Probe von

$10\,cm^3$ einer der miteinander im Gleichgewicht befindlichen Lösungen entnommen und deren Aktivität ermittelt; darauf erfolgt in gleicher Weise eine Aktivitätsbestimmung einer Probe von $10\,cm^3$ der ursprünglichen, nicht verwendeten Rest-Stammlösung (Standard) und so fort.

Die Messung der ersten Probe dauert 30,0 min und ergibt eine Aktivität von 300 Impulsen/min pro $10\,cm^3$ Lösung. 10,0 min später beginnt die Vergleichsmessung der Standard-Stammlösung; sie dauert 15,0 min und weist eine Aktivität von 750 Impulsen/min pro $10\,cm^3$ Lösung auf. Wie groß ist die Jodkonzentration in der ersten Probe? Halbwertszeit von $^{132}J: T = 135{,}6$ min.

Lösung 208. Da die Meßdauer gegen die Halbwertszeit bei diesem Versuch nicht zu vernachlässigen ist, muß die Aktivitätsänderung während der Messung berücksichtigt werden. Dies geschieht in der Weise, daß man die beiden zu verschiedenen Zeitpunkten gemessenen Aktivitäten auf einen gemeinsamen Zeitpunkt umrechnet, um einen einwandfreien Vergleich machen zu können.

Nach Gl. (271) fällt die Aktivität S exponentiell ab:

$$S = S_0 e^{-\lambda t}. \tag{a}$$

Gemessen wird aber ein Mittelwert der Aktivität, $\bar{S}$

$$\bar{S} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} S_0 e^{-\lambda t} \, dt = \frac{S_0}{\lambda (t_2 - t_1)} (e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}). \tag{b}$$

Nach Gl. (272) ist $\lambda = 0{,}6931/T = 0{,}6931/135{,}6 = 5{,}11 \cdot 10^{-3}\,min^{-1}$. (c)
Wählt man als gemeinsames Bezugsniveau den Zeitpunkt zu Beginn der Messung der ersten Probe $t_1 = 0{,}0$ min, so gilt nach (b) für diese Probe mit $t_2 = 30{,}0$ min

$$\bar{S}_{Pr} = \frac{S_{0\,Pr}}{\lambda t_2} (1 - e^{-\lambda t_2}) \quad \text{oder} \quad S_{0\,Pr} = \frac{\bar{S}_{Pr} \lambda t_2}{1 - e^{-\lambda t_2}}; \tag{d}$$

eingesetzt: $$S_{0\,Pr} = \frac{300 \cdot 5{,}11 \cdot 10^{-3} \cdot 30{,}0}{1 - e^{-5{,}11 \cdot 10^{-3} \cdot 30{,}0}} = \frac{300 \cdot 0{,}1533}{1 - e^{-0{,}1533}} = 324 \text{ Impulse/min}. \tag{e}$$

Für die nachfolgende Messung der Standard-Stammlösung gilt mit $t_3 = 40{,}0$ min und $t_4 = 55{,}0$ min

$$\bar{S}_{St} = \frac{S_{0\,St}}{\lambda (t_4 - t_3)} (e^{-\lambda t_3} - e^{-\lambda t_4}) \quad \text{oder} \quad S_{0\,St} = \frac{\bar{S}_{St} \lambda (t_4 - t_3)}{e^{-\lambda t_3} - e^{-\lambda t_4}}; \tag{f}$$

eingesetzt:

$$S_{0\,St} = \frac{750 \cdot 5{,}11 \cdot 10^{-3} (55{,}0 - 40{,}0)}{e^{-5{,}11 \cdot 10^{-3} \cdot 40{,}0} - e^{-5{,}11 \cdot 10^{-3} \cdot 55{,}0}} = \frac{750 \cdot 0{,}07665}{e^{-0{,}2044} - e^{-0{,}2810}} = 956 \text{ Impulse/min}. \tag{g}$$

Die spezifischen Aktivitäten (pro Gramm Jod) sind für Probe und Standard-Lösung gleich, da sie ja beide der gleichen Markierungsoperation entstammen. Daher muß die Konzentration der Lösungen an Jod proportional ihrer Aktivität (pro $10\,cm^3$) sein, das heißt:

$$c_{Pr}/c_{St} = S_{0\,Pr}/S_{0\,St}; \tag{h}$$

eingesetzt:

$$\mathbf{c_{Pr}} = 0{,}1 \cdot \frac{324}{956} = \mathbf{0{,}0339\,n}.$$

Würde man die unkorrigierten Aktivitäten $\bar{S}_{Pr}$ und $\bar{S}_{St}$ in die Gleichung (h) einsetzen, so bekäme man

$$c^*_{Pr} = 0{,}1 \cdot \frac{300}{750} = 0{,}040\,n,$$

also einen um 18% zu hohen Wert.

Bemerkung. Diesen Versuch würde man zweckmäßigerweise mit ^{131}J als Markierungsstoff durchführen, da dessen Halbwertszeit $T = 8{,}08$ d hierfür günstiger ist. Es sollte aber gerade an diesem einfachen Beispiel das Vorgehen bei Versuchen mit kurzlebigen radioaktiven Stoffen beschrieben werden.

Bei vergleichenden Stoffwechselversuchen am gleichen Objekt wird man z.B. ^{132}J dem ^{131}J als Markierungsstoff vorziehen und ebenso ^{11}C mit einer Halbwertszeit $T = 20{,}4$ min dem ^{14}C mit einer Halbwertszeit $T = 5568$ a (vgl. Aufgabe 183), da man dank den kurzen Halbwertszeiten von ^{132}J und ^{11}C den gleichen Versuch oder einen Vergleichsversuch nach wenigen Tagen ohne Gefahr einer Störung durch den vorhergehenden Versuch und ohne Gefahr einer Schädigung des Objektes wiederholen kann.

Die wichtigsten Meßgeräte zur quantitativen Messung radioaktiver Strahlung sind

a) die Ionisierungskammer mit Elektrometer, gegebenenfalls mit Multiplikationszähler; die Methode ist nicht sehr empfindlich, aber zuverlässig und für Eichungen unentbehrlich,

b) das Geiger-Müller-Zählrohr (Auslösezähler) mit einem Auflösungsvermögen von $4 \cdot 10^{-4}$ sec,

c) der Szintillationszähler mit Elektronenvervielfältiger und Zählgerät oder Integriergerät mit einem Auflösungsvermögen von 10^{-7} sec.

*Aufgabe 209

Ein an ^{235}U und ^{234}U angereichertes Uran ergab bei einer Radioaktivitätsmessung eine spezifische Aktivität $S = 1{,}635 \cdot 10^6$ Impulse pro Minute und pro Gramm. Der Gehalt an ^{235}U wurde durch Neutronen-Aktivierung zu 7,4 Gewichtsprozent bestimmt. Die Meßapparatur wurde mit natürlichem Uran geeicht, und zwar zeigte reines natürliches Uran, unter den gleichen Bedingungen gemessen, eine spezifische Aktivität $S_0 = 261\,000$ Impulse pro Minute und pro Gramm. Wie groß ist die Anreicherung an ^{234}U (Gewichtsprozent ^{234}U)?

Das natürliche Uran besteht aus

0,0058% ^{234}U; Halbwertszeit $T_1 = 2{,}5 \cdot 10^5$ a; Zerfallskonstante $\lambda_1 = 8{,}8 \cdot 10^{-14}$ sec^{-1},

0,715% ^{235}U; Halbwertszeit $T_2 = 7{,}1 \cdot 10^8$ a; Zerfallskonstante $\lambda_2 = 3{,}1 \cdot 10^{-17}$ sec^{-1},

99,28% ^{238}U; Halbwertszeit $T_3 = 4{,}49 \cdot 10^9$ a; Zerfallskonstante $\lambda_3 = 4{,}89 \cdot 10^{-18}$ sec^{-1}.

Da die spezifischen Aktivitäten von ^{234}U, ^{235}U und ^{233}U verschieden sind, kann man die spezifische Aktivität einer Isotopenmischung nach einer Mischungsregel im Sinne von Gl. (65) zur Berechnung der Isotopenverhältnisse in dieser Isotopenmischung heranziehen.

Erläuterung. Die Aktivität eines radioaktiven Präparates ist proportional den pro Zeiteinheit zerfallenden Teilchen $\left(\frac{-\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)$, die spezifische Aktivität proportional den pro Zeiteinheit und pro Stoffmengeneinheit zerfallenen Teilchen $\left(\frac{-\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\Big/N\right)$. Da nach Gl. (271)

$$-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \lambda N \quad \text{oder} \quad \frac{-\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\Big/N = \lambda \text{ ist,} \tag{a}$$

so stellt die radioaktive Zerfallskonstante λ ein Maß für die spezifische Aktivität (pro Teilchen) dar; demnach bedeutet

$$S = \lambda N_{\mathrm{L}} \quad \text{ein Maß für die Aktivität/mol} \tag{b}$$

N_{L} = *Loschmidt*sche (*Avogadro*sche) Konstante = $6{,}02363 \cdot 10^{23}$ Molekeln/mol]

$$\text{und} \quad S = \frac{\lambda N_{\mathrm{L}}}{M} \quad \text{ein Maß für die Aktivität/gramm} \tag{c}$$

(M = Molgewicht, Atomgewicht);

alle drei Aktivitäten (a) bis (c) sind hier in Zerfallsakten/sec ausgedrückt.

Im allgemeinen pflegt man die Aktivität in einem anderen Maß, dem Curie, anzugeben. Da 1 Curie (c) diejenige Menge einer radioaktiven Kernart (Nuklid) ist, deren Aktivität $3{,}700 \cdot 10^{10}$ Zerfallsakte/sec beträgt, so folgt aus (c), daß

$$S = \frac{\lambda N_L \cdot 10^{-10}}{M \cdot 3{,}700} \; [\mathrm{c/g}], \tag{d}$$

die Aktivität pro Gramm in Curie/gramm (c/g) darstellt. Somit ist

$$S = \frac{6{,}024 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-10}\,\lambda}{3{,}700\,M} = \frac{1{,}628 \cdot 10^{13}\,\lambda}{M} = \frac{1{,}128 \cdot 10^{13}}{MT} \; [\mathrm{c/g}]. \tag{e}$$

Wird in einer Apparatur die Aktivität in gezählten Impulsen/sec gemessen, so muß für die betreffende Apparatur das Verhältnis der gemessenen Zählrate (Impulse/sec) zur wirklichen Zerfallsrate (Zerfallsakte/sec), also ein Eichfaktor φ (Gesamtausbeute der Zählanordnung) bestimmt werden; also Eichfaktor

$$\varphi = \frac{\text{Zählrate (Impulse/sec)}}{\text{Zerfallsrate (Zerfallsakte/sec)}} \,. \tag{f}$$

Lösung 209. Wir ermitteln zuerst den Eichfaktor φ. Da die Eichung mit natürlichem Uran ausgeführt wurde, benötigen wir die spezifische Aktivität von natürlichem Uran; wir können sie in Curie errechnen wie folgt:
Nach (e) ergibt sich für die spezifische Aktivität von

$$^{234}\mathrm{U}: S_1 = \frac{1{,}628 \cdot 10^{13} \cdot 8{,}8 \cdot 10^{-14}}{234} = 6122 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{c/g} = 6122\,\mu\mathrm{c/g}, \tag{g}$$

$$^{235}\mathrm{U}: S_2 = \frac{1{,}628 \cdot 10^{13} \cdot 3{,}1 \cdot 10^{-17}}{235} = 2{,}148 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{c/g} = 2{,}148\,\mu\mathrm{c/g}, \tag{h}$$

$$^{238}\mathrm{U}: S_3 = \frac{1{,}628 \cdot 10^{13} \cdot 4{,}89 \cdot 10^{-18}}{238} = 0{,}3345\,\mu\mathrm{c/g}. \tag{i}$$

Für die Aktivität einer Isotopenmischung ergibt sich im Sinne der Gl. (65) mit

$$\xi_1 = \text{Gewichtsanteil } ^{234}\mathrm{U},$$

$$\xi_2 = \text{Gewichtsanteil } ^{235}\mathrm{U},$$

$$\xi_3 = \text{Gewichtsanteil } ^{238}\mathrm{U},$$

$$S = S_1\xi_1 + S_2\xi_2 + S_3\xi_3 = S_1\xi_1 + S_2\xi_2 + S_3(1 - \xi_1 - \xi_2). \tag{k}$$

Setzt man für S_1, S_2 und S_3 die unter (g), (h) und (i) errechneten Werte und für ξ_1, ξ_2 und ξ_3 die eingangs gegebenen Daten ein, so erhält man für die spezifische Aktivität von natürlichem Uran:

$$\boldsymbol{S_0} = 6122 \cdot 0{,}000058 + 2{,}148 \cdot 0{,}00715 + 0{,}3345 \cdot 0{,}9928 = \mathbf{0{,}702_5\,\mu c/g}. \tag{l}$$

Nach (d) entspricht dies einer Zerfallsrate von $0{,}702_5 \cdot 10^{-6} \cdot 3{,}700 \cdot 10^{10} \cdot 60$ Impulsen/(min · gramm) $= 1{,}560 \cdot 10^6$ Impulse $\mathrm{min}^{-1}\,\mathrm{g}^{-1}$. (m)
Die Zählrate beträgt, wie eingangs gegeben, 261000 Impulse $\mathrm{min}^{-1}\,\mathrm{g}^{-1}$. (n)
Demnach erhält man nach (f) mit (m) und (n) den Eichfaktor φ:

$$\varphi = 261000/1{,}560 \cdot 10^6 = 0{,}1673. \tag{o}$$

Nunmehr können wir die eingangs in Impulsen $\mathrm{min}^{-1}\,\mathrm{g}^{-1}$ gegebene spezifische Aktivität des angereicherten Urans in Curie pro Gramm umrechnen; nach (f) ergibt sich $1{,}635 \cdot 10^6/\varphi = 1{,}635 \cdot 10^6/0{,}1673$ Zerfallsakte $\mathrm{min}^{-1}\,\mathrm{g}^{-1}$ und daraus analog der Gl. (d)

eine Aktivität

$$S = \frac{1{,}635 \cdot 10^6}{0{,}1673 \cdot 3{,}700 \cdot 10^{10} \cdot 60}\ \mathrm{c/g} = \mathbf{4{,}40\ \mu c/g} \tag{p}$$

für das angereicherte Uran[1]).

Aus Gl (k) folgt nun für den Gewichtsanteil ξ_1 an ^{234}U in dem angereicherten Uranpräparat:

$$\xi_1 = \frac{(S - S_3) - \xi_2 (S_2 - S_3)}{S_1 - S_3}. \tag{q}$$

Mit dem eingangs gegebenen Wert für $\xi_2 = 0{,}074$ (Gehalt an ^{235}U), mit den Werten für S_1, S_2 und S_3 unter (g), (h) und (i) und mit dem Wert für S unter (p) wird daraus:

$$\xi_1 = \frac{(4{,}40 - 0{,}3345) - 0{,}074\,(2{,}148 - 0{,}3345)}{6122 - 0{,}3345} = 0{,}64_2 \cdot 10^{-3}$$

$$= \mathbf{0{,}064_2\ \text{Gewichtsprozent}\ ^{234}U}.$$

Bemerkung. 1 Curie Radium entspricht etwa 1 g Radium; denn für Ra ist $M = 226$, $T = 1590$ a, $\lambda = 1{,}38 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{sec}^{-1}$, also nach Gl. (e):

$$S_{\mathrm{Ra}} = \frac{1{,}628 \cdot 10^{13} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-11}}{226} = 0{,}994\ \text{Curie/gramm Radium.}$$

Man hatte ursprünglich die Absicht, 1 Curie genau gleich 1 g Radium zu machen. Innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 2\%$, mit der die Zahl der von 1 g Radium pro Sekunde ausgeschleuderten α-Teilchen bisher gemessen wurde, stimmt das auch. Aber die Verbesserung der Meßmethoden erforderte eine Präzision der Definition. Diese Definition der radioaktiven Menge (gemessen in Curie) in Zerfallsakten pro Zeiteinheit hat zur Folge, daß in einer radioaktiven Zerfallsreihe nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes alle Elemente, unabhängig von der Halbwertszeit, in der gleichen radioaktiven Menge vorliegen, da im stationären Gleichgewicht von jedem Element der Reihe gerade soviel Atome zerfallen, wie entstehen, natürlich mit Ausnahme des stabilen Schlußgliedes.

Wenn zwei Proben von verschiedenen radioaktiven Elementen mit den Atomgewichten M_1, M_2, der Masse G_1, G_2, der Zerfallskonstanten λ_1, λ_2, und der Halbwertszeit T_1, T_2 die gleiche Aktivität aufweisen, so gilt für die Anzahl der Atome N_1, N_2 in den beiden Proben:

Aktivität (1) = Aktivität (2) oder $S_1 G_1 = S_2 G_2$ oder nach Gl. (d) $\frac{\lambda_1 N_L G_1}{M_1} = \frac{\lambda_2 N_L G_2}{M_2}$ oder schließlich mit $N_1 = N_L \frac{G_1}{M_1}$, $N_2 = N_L \frac{G_2}{M_2}$:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \quad \text{und} \quad \frac{N_1}{T_1} = \frac{N_2}{T_2} \quad \text{oder} \quad N_1 = N_2 \frac{T_1}{T_2}, \tag{r}$$

da nach Gl. (272) die Halbwertszeit $T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0{,}6931}{\lambda}$ ist. (s)

Man erhält also die Anzahl Atome eines beliebigen radioaktiven Elements in einer Menge von z. B. 1 Curie, wenn man die Anzahl Atome Radium in 1 Curie Radium mit dem Quotienten aus der Halbwertszeit des betreffenden Elements und der des Radiums multipliziert. Die Beziehung (r) ist nur eine andere Ausdrucksform für die Beziehung in Gl. (281); vgl. auch Aufgabe 184, Bemerkung 2. Betr. Radioaktivität siehe auch die Aufgaben 178 bis 183.

Literatur zu den Aufgaben 207 bis 209: *G. v. Hevesy*, Radioactive Indicators, Interscience Publishers, Inc. New York; *G. v. Hevesy*, Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie, Verlag Springer, Berlin.

---

[1]) Natürlich könnte man auch den gesamten Nenner von Gl. (p), also $\varphi \cdot 3{,}700 \cdot 10^{10} \cdot 60$ als Apparaturfaktor zur Umrechnung von gemessenen Impulsen in Curie definieren. Dies würde der Proportion entsprechen:

$$\frac{S\,[\text{Impulse min}^{-1}\,\text{sec}^{-1}]}{S_0\,[\text{Impulse min}^{-1}\,\text{sec}^{-1}]} = \frac{S\,[\mu\,\mathrm{c/g}]}{S_0\,[\mu\,\mathrm{c/g}]},\ \text{in unserem Falle:}\ \frac{1{,}635 \cdot 10^6}{261000} = \frac{S[\mu\mathrm{c/g}]}{0{,}702_5};\ S = 4{,}40\,\mu\,\mathrm{c/g}.$$

Aufgabe 210

Ein Flugzeug besitzt als Nuklearantrieb einen Hochtemperatur-Gas-Kernreaktor. Als Spaltstoff wird ^{235}U verwendet. Der vom Antriebswerk erzeugte Schub ist 30000 kp, die Fluggeschwindigkeit 1000 km/h. Es soll a) aus der notwendigen Reaktorleistung die erforderliche Spaltungsrate (Zahl der Spaltungen/sec) an ^{235}U abgeschätzt werden. Es wird ein Wirkungsgrad des Systems von 15% angenommen. Der Berechnung der bei der Kernspaltung von ^{235}U frei werdenden Energie wird der Zerfall in die am häufigsten auftretenden stabilen Endprodukte $^{95}_{42}Mo$ und $^{139}_{57}La$ (+ Neutronen + Elektronen) zugrunde gelegt und der Gesamtmassendefekt ermittelt.

Es soll b) unter Verwendung des bei a) erhaltenen Resultats die Abschirmung der Bedienungsmannschaft gegen die schädliche Strahlung abgeschätzt werden. Die Abschirmung muß zwei Arten von Strahlen wirksam abschwächen, 1. die Gammastrahlen mit einer zu errechnenden Bleischichtdicke, 2. die schnellen Neutronen mit einer entsprechenden Wasserschichtdicke.

Die Gammaquanten haben eine Energie von 2 MeV; der Schwächungskoeffizient in Blei beträgt hierfür $\mu = 0{,}53\ \mathrm{cm}^{-1}$; es kann angenommen werden, daß 20% der Gammastrahlen den Reaktor verlassen. Der Toleranzfluß für Gammastrahlen dieser Art ist 800 Gammaquanten/(cm^2 sec). Bei jeder Spaltung werden etwa 5 Gammaquanten frei.

Der Absorptionskoeffizient der schnellen Neutronen in Wasser beträgt $m = 0{,}215\ \mathrm{cm}^{-1}$; es wird angenommen, daß 10% der entstehenden Neutronen den Reaktor verlassen; bei jeder Spaltung werden im Mittel 2,5 Neutronen frei. Der Toleranzfluß der schnellen Neutronen ist 22 Neutronen/(cm^2 sec).

Der Abstand zwischen Reaktor und Besatzungskabine beträgt $r = 30$ m.

Erläuterung. Die hier maßgebende Uranspaltung geht nach der Gleichung

$$\left.\begin{aligned} &^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n = ^{236}_{92}U\,, \\ &^{236}_{92}U = {}_{Z}X + {}_{92-Z}Y \rightarrow ^{95}_{42}Mo + ^{139}_{57}La + \text{Elektronen} + \text{Neutronen}\,. \end{aligned}\right\} \quad \text{(a)}$$

Den Massendefekt bei der Reaktion berechnet man üblicherweise mit den physikalischen Atomgewichten (bezogen auf das Isotop ^{16}O mit der Molmasse $16\ \mathrm{g\ mol_{Ph}^{-1}}$.

Für das Isotop: ^{235}U ist $M_{Ph} = 235{,}12517\ \mathrm{g\ mol_{Ph}^{-1}}$,

^{139}La ist $M_{Ph} = 138{,}95020\ \mathrm{g\ mol_{Ph}^{-1}}$,

^{95}Mo ist $M_{Ph} = 94{,}93462\ \mathrm{g\ mol_{Ph}^{-1}}$,

für das Neutron: ^{1}n ist $M_{Ph} = 1{,}008986\ \mathrm{g mol_{Ph}^{-1}}$.

Die Ruhmasse des Elektrons ist $m_e = 0{,}91083 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{g}$.

Die *Loschmidt*sche Konstante ist $N_{L(Ph)} = k_A N_{L(Ch)} = 1{,}000279 \cdot 6{,}02368 \cdot 10^{23}$
$= 6{,}02536 \cdot 10^{23}$ Molekeln/mol$_{Ph}$.

Hierbei bedeutet $k_A = 1{,}000279 = M_{Ph}/M_{Ch}$ den Umrechnungsfaktor (b)
(*Smythe*scher Faktor) zwischen der physikalischen und der chemischen Atomgewichtsskala.

Die Umrechnung des Massendefektes in Energie erfolgt nach der *Einstein*schen Masse-Energie-Beziehung Gl. (339).

Es sei an die geläufigen Beziehungen der Mechanik erinnert:
Leistung $N =$ Kraft $K \cdot$ Geschwindigkeit v;
1 kp (Kilopond) = $9{,}81 \cdot 10^5$ dyn = 9,81 Newton; (c)
1 mkp (Meterkilopond) = 9,81 m · N (Meter · Newton) = 9,81 Joule (Wattsekunden)
= $9{,}81 \cdot 10^7$ erg (dyn · cm).
Die Schwächung der Gammastrahlen und die Absorption der Neutronen erfolgt wie bei den Lichtwellen exponentiell, also
$\Phi_e = \Phi_i e^{-md}$, wo Φ_e den Endwert des Stroms, Φ_i den Anfangswert, (d)
d die Schichtdicke des Mediums und m (bzw. μ) den natürlichen Extinktionsmodul (Absorptionskoeffizient, Schwächungskoeffizient) bedeutet. Die Emission der Strahlung erfolgt vom Reaktor als Zentrum gleichmäßig in den Raum. Die Flächendichte nimmt also mit der Kugeloberfläche $F = 4\pi r^2$ ab:

$$\Phi_i = I/4\pi r^2 \quad (I = \text{Gesamtstrahlung/sec}). \tag{e}$$

Lösung 210. a) Nach (c) berechnen wir zuerst die Leistung des Flugzeugs:

$$K = 30000\,\text{kp} = 30000 \cdot 9{,}81\,\text{N}, \quad v = 1000\,\text{km/h} = \frac{1000 \cdot 10^3}{3600}\,\text{m/sec},$$

$$N_{Fl} = K v = \frac{30000 \cdot 9{,}81 \cdot 1000 \cdot 10^3}{3600} = 81{,}75 \cdot 10^6\,\text{Watt}. \tag{f}$$

Mit einem Wirkungsgrad des Reaktors von 15% muß man daher den Reaktor mit einer Leistung

$$N_{Re} = \frac{81{,}75 \cdot 10^6 \cdot 100}{15} = 545 \cdot 10^6\,\text{Watt} = \mathbf{545\ Megawatt} \quad \text{dimensionieren}. \tag{g}$$

Nun berechnen wir den Massendefekt bei einer Kernspaltung:

Die Reaktionsgleichungen (a) zeigen, daß in der Schlußbilanz noch $236 - (95 + 139) = 2$ Masseneinheiten, also 2 Neutronen und $92 - (42 + 57) = -7$ Ladungseinheiten, also 7 Elektronen, auf der rechten Seite stehen müssen. Die Bilanzgleichung lautet also:

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} = {}^{95}_{42}\text{Mo} + {}^{139}_{57}\text{La} + 2\,{}^1_0\text{n} + 7\,{}^{\;0}_{-1}\text{e} + \text{Energie}. \tag{h}$$

Hieraus ergibt sich mit den in der Erläuterung gegebenen Daten für die Massenbilanz:

^{235}U: M_{Ph} =	235,12517 g mol_{Ph}^{-1}	^{95}Mo: M_{Ph} =	94,93462 g mol_{Ph}^{-1}
^{1}n: M_{Ph} =	1,008986 g mol_{Ph}^{-1}	^{139}La: M_{Ph} =	138,95020 g mol_{Ph}^{-1}
	236,134156 g mol_{Ph}^{-1}	$2 \times {}^1$n: $2\,M_{Ph}$ =	2,017972 g mol_{Ph}^{-1}
		$7 \times {}^0$e: $7\,M_{Ph}$ =	0,003842 g mol_{Ph}^{-1}
			235,906634 g mol_{Ph}^{-1},

wobei für M_{Ph} des Elektrons gilt:

$$M_{Ph} = m_e N_{L(ph)} = 0{,}91083 \cdot 10^{-27} \cdot 6{,}02536 \cdot 10^{23} = 0{,}0005488\,\text{g}\,mol_{Ph}^{-1};$$

also $7\,M_{Ph} = 0{,}003842\,\text{g}\,mol_{Ph}^{-1}$.

Somit ist der Massendefekt für den Umsatz pro Mol:

$$\Delta M = 236{,}13416 - 235{,}90663 = 0{,}2275\,\text{g/mol}_{Ph}.$$

Der Massendefekt pro Elementarspaltreaktion ist $\Delta m = \Delta M / N_{L(Ph)}$:

$$\Delta m = 0{,}2275/6{,}02536 \cdot 10^{23} = 3{,}776 \cdot 10^{-25}\,\text{g pro Elementarspaltreaktion}. \tag{i}$$

Mit der *Einstein*schen Masse-Energie-Beziehung [Gl. (339)] $U = \Delta m c^2$ und mit $c^2 = 8{,}987524 \cdot 10^{20}$ erg/g ergibt sich hieraus: (k)

$$\left. \begin{aligned} U &= 3{,}776 \cdot 10^{-25} \cdot 8{,}987524 \cdot 10^{20} = 3{,}394 \cdot 10^{-4}\,\text{erg} \\ &= 3{,}394 \cdot 10^{-11}\ \text{Wattsekunden pro Elementarspaltreaktion.} \end{aligned} \right\} \quad (l)$$

Da nach (g) die Leistung des Reaktors $545 \cdot 10^6$ Watt sein soll, so erhält man aus (g) und (l) die Spaltungsrate, also die notwendige Zahl der Elementarspaltreaktionen pro Sekunde n:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{n} &= N_{\text{Re}}/U = 545 \cdot 10^6\,\text{Watt}/3{,}394 \cdot 10^{-11}\ \frac{\text{Watt sec}}{\text{Elementarspaltreaktion}} \\ &= \mathbf{1{,}6 \cdot 10^{19}}\ \textbf{Elementarspaltreaktionen pro Sekunde.} \end{aligned} \right\} \quad (m)$$

Faßt man die Gleichungen (i) bis (m) zusammen, so ergibt sich:

$$n = \frac{N_{\text{Re}} N_{\text{L(Ph)}}}{M_{\text{Ph}} c^2} = \frac{545 \cdot 10^6 \cdot 6{,}02536 \cdot 10^{23}}{0{,}2275 \cdot 8{,}9875 \cdot 10^{20}} = 1{,}606 \cdot 10^{19}\ \text{Spaltreaktionen/sec}. \quad (o)$$

b) 1. Abschirmung der Gammastrahlen. Da pro Spaltreaktion 5 Gammaquanten (γ) entstehen und 20% der Gammastrahlen den Reaktor verlassen, so ist die Gesamtzahl der pro Sekunde austretenden Gammaquanten $I_\gamma = 5 \cdot 0{,}2 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{19}\,\gamma/\text{sec}$ $= 1{,}6 \cdot 10^{19}\gamma/\text{sec}$. Nach (e) ist der Strom von Gammaquanten in der Entfernung r [cm] $\Phi_{\text{i}(\gamma)} = I_\gamma / 4\pi r^2$ und nach (d) wird durch eine Bleischicht d auf den Betrag:

$$\Phi_{\text{e}(\gamma)} = \Phi_{\text{i}(\gamma)}\, e^{-\mu d} = \frac{I_\gamma e^{-\mu d}}{4\pi r^2} \left[\frac{\gamma}{\text{cm}^2\,\text{sec}}\right] \quad (p)$$

geschwächt. Der Reststrom darf nur noch die Größe des Toleranzflusses $\Phi_{\text{e}(\gamma)}$ $= 800\,\gamma/(\text{cm}^2\,\text{sec})$ erreichen, also mit $r = 30\,\text{m} = 3000\,\text{cm}$ und $\mu = 0{,}53\,\text{cm}^{-1}$:

$$800 = \frac{1{,}6 \cdot 10^{19}\, e^{-0{,}53 d}}{4\pi \cdot 3000^2},$$

$$e^{-0{,}53 d} = \frac{800 \cdot 4 \cdot \pi \cdot 3000^2}{1{,}6 \cdot 10^{19}} = 5{,}65 \cdot 10^{-9}.$$

Logarithmierung ergibt:

$$-0{,}53 d \log e = \log(5{,}65 \cdot 10^{-9}) = -8{,}248,$$

$$\boldsymbol{d} = \frac{8{,}248}{0{,}53 \cdot 0{,}4343} = 35{,}8 \approx \mathbf{36\ cm\ Dicke\ der\ Bleischicht} \quad (q)$$

zur wirksamen Abschirmung der Gammastrahlen.

b) 2. Abschirmung der Neutronen. Man verwendet die gleiche Beziehung (p) für die Absorption der Neutronen (n), also:

$$\Phi_{\text{e(n)}} = \frac{I_{\text{n}} e^{-m d}}{4\pi r^2} \left[\frac{\text{n}}{\text{cm}^2\,\text{sec}}\right] \quad (r)$$

mit dem Toleranzfluß der Neutronen $\Phi_{\text{e(n)}} = 22\ \frac{\text{n}}{\text{cm}^2\,\text{sec}}$ und dem Absorptionskoeffizient für schnelle Neutronen $m = 0{,}125\,\text{cm}^{-1}$. Für die Gesamtzahl der pro Sekunde aus dem Reaktor austretenden Neutronen I_{n} ergibt sich, da pro Spaltreaktion im Mittel 2,5 Neutronen entstehen und 10% der Neutronen den Reaktor verlassen:

$$I_{\text{n}} = 2{,}5 \cdot 0{,}1 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{19} = 4{,}0 \cdot 10^{18}\ \text{n/sec}.$$

Somit erhält man durch Einsetzen der Zahlengrößen in (r):

$$22 = \frac{4{,}0 \cdot 10^{18} \cdot e^{-0{,}125\,d}}{4\pi \cdot 3000^2} \quad \text{oder} \quad e^{-0{,}125\,d} = 6{,}22 \cdot 10^{-10};$$

$$-0{,}125\,d \log e = \log(6{,}22 \cdot 10^{-10}) = -9{,}206\,,$$

$$\boldsymbol{d} = \frac{9{,}206}{0{,}125 \cdot 0{,}4343} = 169{,}6 \approx \textbf{170 cm Dicke der Wasserschicht} \tag{s}$$

zur wirksamen Abschirmung der Neutronen.

Literatur. *W. Winkler,* Nuklearer Antrieb von Flugzeugen, Neue Zürcher Ztg. Nr. 371. (Technik), 1958. *D. R. Shoults,* Test of a direct cycle nuclear turbojet system. II. Internationa0 Konferenz über die friedliche Anwendung der Atomenergie, Genf 1958, A. Conf. 15/P/46le *G. A. Cowan* und *C. J. Orth,* Diffusion of fission products at high temperatures from refractor5. matrices, II. Intern. Konf. über die friedl. Anw. der Atomenergie, Genf 1958, A. Conf. 15/P/613y *R. L. Murray,* Introduction to nuclear engineering. New York, Pretice Hall, Inc. 1954.

XV

Tabellen

Formelzeichen

Die Seitenzahlen weisen auf die Stellen hin, wo das betreffende Zeichen in der angegebenen Bedeutung zum erstenmal vorkommt oder besonders erläutert wird.

Zeichen	Bedeutung
A	Arbeit (einem System zugeführt oder für ein System geleistet), S. 92
	Aktivierungsenergie, S. 247
a	Adsorpt, in Millimol pro Gramm Adsorbens, S. 249, 251, 252
	Aktivität, S. 112, 178
	Anfangskonzentration, S. 244, 255, 259
	Konstante der *van der Waals*schen Zustandsgleichung, S. 18
	Menge, S. 37, 42
α	Dissoziationsgrad, S. 15, 69, 113, 177
	Mengen-, Flächen-Anteil, S. 59, 251
	sterischer Faktor, S. 247
	Konstante der *Brönsted*-Beziehung, S. 250
α^{Bu}	*Bunsen*scher Absorptionskoeffizient, S. 114, 156
α^{Os}	*Oswald*scher Absorptionskoeffizient, S. 114
B	Konstante der Adsorptionsisothermen von *Freundlich*, S. 248
	zweiter Virialkoeffizient, S. 18
b	Konstante der *van der Waals*schen Zustandsgleichung, S. 18
	Konstante der Adsorptionsisothermen von *Langmuir*, S. 249, 251
b, b^*	Bestandteil (im Phasengesetz), S. 115, 116
β	Dissoziationsgrad, S. 175, 188
	Konstante für reguläre Mischungen, S. 46
C	*Sutherland*sche Konstante, S. 25
	Verteilungskoeffizient, S. 115
C_p	Wärmekapazität von Systemen bei konstantem Druck, S. 92, 157
C_v	Wärmekapazität von Systemen bei konstantem Volumen, S. 92
c	Konzentration, Litermolarität (molarity), S. 2, 27, 36, 112, 156, 176, 179, 215, 219—220, 248, 249, 260
	Lichtgeschwindigkeit, S. 283, 321
	Konstante der Adsorptionsisothermen von *Brunauer*, *Emmett* und *Teller*, S. 252
c_2	*Planck*sche zweite Konstante ($= hc/k$), S. 321
c_p	spezifische Wärme eines Mols (Molwärme) bei konstantem Druck, S. 92, 157
c_v	spezifische Wärme eines Mols (Molwärme) bei konstantem Volumen, S. 24, 92
D	Direktionsmoment (Drehmoment), S. 32
	Diffusionskoeffizient, S. 27, 219
d	Schichtdicke, S. 26, 176, 315
δ	Dicke einer Grenzschicht, S. 220, 245
$\mathfrak{E}$	Einheitsmatrix, S. 269
E	elektromotorische Kraft (EMK), S. 213
E_h	Bezugs-EMK gegen die Standard-Wasserstoffelektrode, S. 214
E_{0h}	Standard-Bezugs-EMK gegen die Wasserstoffelektrode unter Standard-Bedingungen, S. 214
E_0	Standard-EMK, S. 214
E_d	ebullioskopische Konstante, S. 69, 70
E_f	kryoskopische Konstante, S. 70, 178
e	Elektronen-Ladung ($= \mathfrak{F}/N_L$), S. 321
ε	Dielektrizitätskonstante

η Koeffizient der inneren Reibung, S. 26
Ausbeute (chemischer Wirkungsgrad), S. 11, 136
F Schmelzpunkt, S. 79
$\mathfrak{F}$ 1 Faraday (*Faraday*sche Konstante), S. 177, 178, 213, 219, 321
f Freiheit (im Phasengesetz), S. 115, 178
Aktivitätskoeffizient, S. 70
$f_\pm$ mittlerer Aktivitätskoeffizient, S. 178
f_λ Leitfähigkeitskoeffizient, S. 69, 177
f_0 osmotischer Koeffizient, S. 69, 178
Φ molare Ferment-Konzentration in der *Michaelis-Menten*-Gleichung, S. 249
Gitterenergie, S. 94
Lichtstrom, Teilchenstrom, S. 314
φ Winkel, S. 32, 259
spezifisches Volumen, S. 37
Konzentration einer Ferment-Substrat-Verbindung in der *Michaelis-Menten*-Gleichung S. 249
Quantenausbeute, S. 253
Wirkungsgrad, S. 9
G Masse, insbesondere zur Unterscheidung von der Kilogramm-Molarität m, S. 1, 69
freie Enthalpie, S. 157, 214
g Fallbeschleunigung, S. 9
Zahl der unabhängigen Gleichgewichtskonstanten (im Phasengesetz), S. 116
g, g' Konstanten der *Brönsted*-Gleichung, S. 250
Γ Ionenstärke (ionale Konzentration), S. 179
γ Hydrolysengrad, S. 194
Konstante für reguläre Mischungen, S. 47
spezifisches Gewicht, Wichte, S. 9
H Enthalpie (Wärmeinhalt), S. XII, 76, 92, 156, 215
H, H' Häufigkeitsfaktor (Aktionskonstante), S. 247, 248
ΔH^B Bildungsenthalpie, S. 94
H_o, H_u unterer, oberer Heizwert, S. 94
h, H Höhe, Gefälle, S. 9
h *Planck*sche Konstante (Wirkungsquantum), S. 253, 321
I elektrische Stromstärke, S. 176
Gesamtstrahlung/sec S. 314
i *van 't Hoff*scher Koeffizient, S. 69
$\mathfrak{K}$ Transformationsmatrix, S. 268
K, K_c, K_p, K_x Konstanten des Massenwirkungsgesetzes, S. 112, 113, 116, 156
Proportionalitätsfaktor, S. 26
Kraft, S. 314
Kp Siedepunkt (Kochpunkt), S. 79
Kp_{100} Siedepunkt bei 100 Torr, S. 83
k Konstante des *Henry*schen Gesetzes, S. 45, 114, 156
kubischer Kompressibilitätskoeffizient, S. 169
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, S. 244, 250
*Boltzmann*sche Konstante ($= R/N_L$), S. 321
k_A *Smythe*scher Faktor, S. 313, 322
k_{H_2O} Ionenprodukt des Wassers, S. 182, 183
$\varkappa$ Verhältnis der spezifischen Wärmen, c_p/c_v, S. 93
spezifische Leitfähigkeit, S. 176
L wirklicher Luftverbrauch, S. 7
Leitfähigkeit, S. 176
Löslichkeitsprodukt, S. 178
Rohrlänge, S. 27, 33, 259
L_0 theoretischer Luftverbrauch, S. 7
L_d Verdampfungsenthalpie, S. 76
L_f Schmelzenthalpie, S. 76
L_s Sublimationsenthalpie, S. 76
L_u Umwandlungsenthalpie, S. 157
${}^d l^*$ letzte Lösungswärme, S. 156
l_d molare Verdampfungsenthalpie, S. 70, 76
l_f molare Schmelzenthalpie, S. 70, 76

l_s molare Sublimationsenthalpie, S. 76
l_u molare Umwandlungsenthalpie, S. **76**, **157**
l mittlere freie Weglänge, S. 25
$\Lambda_{c\,(mol)}$ molare Leitfähigkeit, S. 176
$\Lambda_{c\,(äq)}$ Äquivalentleitfähigkeit, S. 176
$\Lambda_{K\,(äq)}$, $\Lambda_{A\,(äq)}$ Ionenäquivalentleitfähigkeit, Ionenbeweglichkeit, S. 177
λ Wellenlänge, S. 253, **321**
Luftüberschußzahl, S. 7, 171
molare Reaktionslaufzahl, S. XIV, **94**
radioaktive Zerfallskonstante, S. **244**
Eigenwert, S. 269
${}^1\lambda$ erste Lösungswärme, S. 46
λ_d Verdampfungsenthalpie pro Gramm, S. 69, **70**
λ_f Schmelzenthalpie pro Gramm, S. 70
M Molgewicht, Atomgewicht in der Bedeutung von a) Molmasse [g mol^{-1}], b) Molekulargewicht [Verhältniszahl], S. XIV, 1, **12**
$\overline{M}$ mittleres oder scheinbares Molgewicht eines Gemischs, S. 2, 70, 120
M_r reduzierte Masse, S. 25, **247**
m Masse, S. 24, 240, 241, 321
Konzentration (mol/kg Lösungsmittel), Kilogramm-Molarität (molality), S. **36**, **179**
m, μ Extinktionsmodul (Absorptionskoeffizient, Schwächungskoeffizient), S. 314
Nm^3 Normalkubikmeter (bei 1 Atm; 0° C), S. 1
N Teilchenzahl, S. 26
Leistung, S. 314
$\dot{N}$ Teilchengeschwindigkeit $\left(= \frac{dN}{dt}\right)$, S. 26
${}^1N$ Zahl der Teilchen im cm^3, S. 26
${}^1N_i$ Zahl der Teilchen eines Stoffes X_i im cm^3 des Gemisches, S. 25
N_L Zahl der Molekeln im Mol (*Loschmidt*sche oder *Avogadro*sche Konstante), S. **18**, 24, 321
n Molmenge, Äquivalentmenge, S. XIII, 1, 178, **253**
Konstante der Adsorptionsisothermen, S. 248, 249, 252
n_e elektrochemische Wertigkeit eines Elektrolyten; Zellreaktions-Ladungszahl oder Zahl der pro molaren Formelumsatz transportierten Faraday, S. 176, 178, 214
n_A, n_K Überführungszahlen, S. 177, 218
$\{n_q\}$ Zahl der Molquanten, S. **253**
$\dot{n}_q$ Zahl der Molquanten pro Zeit- und Volumen-Einheit, S. 274–277, 281
ν Zahl der Bruchstücke einer dissoziierenden Molekel, S. 15, 69, 120, 178
ν_i stöchiometrische Molzahl, S. XIV, 94, 112, 120, 156, 159, 215
Wellenfrequenz ($= c/\lambda$), S. 253
$\tilde{\nu}$ Wellenzahl ($= 1/\lambda$), S. 253
O Oberfläche, S. 245, 251
P osmotischer Druck, S. 69
Druck, nur in einigen Fällen zur Unterscheidung, insbesondere vom p_H, S. 58, 59, 215
p, p^* Druck, S. 1, 43, 112; Fugazität, S. 112
statistische Konstante der *Brönsted*-Gleichung, S. 250
p_H Wasserstoffexponent (negativer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität), S. **179**, **215**
p_i Partialdruck eines Stoffes X_i, S. 1, 43, 112
p_{0i} Dampfdruck eines reinen Stoffes X_i (Sättigungsdruck), S. 43
p_k kritischer Druck, S. 18
ph Phase (im Phasengesetz), S. 115, 116
π *Ludolf*sche Zahl, S. 5, 24, 321
Q Wärme (einem System zugeführt), S. 92
Elektrizitätsmenge in Coulomb, S. 230
q Querschnitt, S. 9, 26, 176, 219, 251
statistischer Faktor der *Brönsted*-Gleichung, S. 251
R elektrischer Widerstand, S. 176
Gaskonstante ($= N_L k$), S. 1, 24, 213, 321, 324
r Mischungsverhältnis, S. 122, 218
Radius, S. 5, 18, 179, 247, 251
r_H negativer Logarithmus des Wasserstoffdrucks, S. 216
ϱ Dichte, S. 1, 36

S Entropie, S. 157, 215
spezifische Aktivität einer radioaktiven Substanz, S. 308
[S] Substratkonzentration, S. 249
$S_{0\,298}$ Standardentropie, S. 157
Σ Summenzeichen, S. 1
σ Molekeldurchmesser, S. 24, 247
spezifischer Widerstand, S. 176
σ_{12} mittlerer Molekeldurchmesser ($= r_1 + r_2$), S. 25, 247
T absolute Temperatur in Grad Kelvin, S. 1, 321
Halbwertszeit, S. 244
T_k kritische Temperatur, S. 18
t Trennfaktor, S. 28
Zeit, S. 27
t_V Verweilzeit, S. 141
τ mittlere Lebensdauer, S. 244
ϑ Celsiustemperatur, S. 1
U (innere) Energie, S. 32, 92, 156, 253
Spannung, Klemmenspannung, Zellspannung, S. 176, 214
u_A, u_K absolute Wanderungsgeschwindigkeit, S. 177, 219
V Volumen, S. 1
$\dot{V}$ Volumengeschwindigkeit $\left(= \frac{dV}{dt}\right)$, S. 9, 136, 140
v Molvolumen, S. 1, 19, 176, 321
Reaktionsgeschwindigkeit $\left(= \frac{dx}{dt}\right)$, S. 249
v_k kritisches Volumen eines Mols, S. 18
W Gewicht, S. 1,
W_p Wärmetönung bei konstantem Druck ($= -\Delta H$), S. 94, 156
W_v Wärmetönung bei konstantem Volumen ($= -\Delta U$), S. 94, 156
w Geschwindigkeit, Molekelgeschwindigkeit, S. 9, 24
$\bar{w}$ mittlere Molekelgeschwindigkeit, S. 24
X Reibungskraft, Kraft, S. 5, 26
$\mathfrak{x}$ Eigenvektor, S. 269
x Lagekoordinate, S. 27, 219
Menge (Adsorpt), S. 248, 249
Molenbruch, S. 2, 36, 113, 252
$100\,x$ Molprozent, S. 2, 36
x allgemeine Größe für die Unbekannte, S. 3, 38, 41, 74, 152, 163, 209, 210, 244
ξ Gewichts- oder Massenanteil, S. 2, 36
$100\,\xi$ Gewichtsprozent, S. 2, 36
Y *Einstein*sche Konstante der Masse-Energie-Beziehung ($= c^2$), S. 253, 321, 324
y allgemeine Größe für die Unbekannte, S. 23, 47, 133, 139, 209
Z Stoßzahl, S. 24, 247
Konstante der Wellenzahl-Energie-Beziehung ($= N_L h c$), S. 253, 331, 324
Porenzahl, S. 33
z, z_+, z_- Ionenladungszahl, Ionenwertigkeit, S. 176, 178, 179, 214, 215, 219
z_s Zahl der Adsorptionszentren, S. 249, 251, 252

Konstanten und Umrechnungsfaktoren

		Zahlenwert
c	Lichtgeschwindigkeit	$2,99792 \cdot 10^8$ m/sec
c_2	*Planck*sche zweite Konstante ($= hc/k$)	1,43897 cm grad
e	Elementarladung ($= \mathfrak{F}/N_L$)	$1,60193 \cdot 10^{-19}$ Coulomb
$\mathfrak{F}$	1 Faraday (*Faraday*sche Konstante)	96495,1 Coulomb/val (Coulomb/Äquivalent)
h	*Planck*sche Konstante (Wirkungsquantum)	$6,6252 \cdot 10^{-34}$ Joule · sec
k	*Boltzmann*sche Konstante ($= R/N_L$)	$1,38028 \cdot 10^{-23}$ Joule/grad
m_e	Ruhmasse des Elektrons	$0,91083 \cdot 10^{-27}$ g
m_p	Ruhmasse des Protons	$1,67239 \cdot 10^{-24}$ g $= 1836,1\, m_e$
m_n	Ruhmasse des Neutrons	$1,67457 \cdot 10^{-24}$ g $= 1838,5\, m_e$
m_H	Ruhmasse des Wasserstoffs ^{1}H	$1,67340 \cdot 10^{-24}$ g $= 1837,2\, m_e$
N_L	*Loschmidt*sche, *Avogadro*sche Konstante	$6,02368 \cdot 10^{23}$ Molekeln/mol
π	*Ludolf*sche Zahl	3,14159
R	Gaskonstante $\left(= \frac{p_0 v_{0\,(\mathrm{mol})}}{T_0}\right)$ (siehe auch Energie-Umrechnungstabelle, S. 324)	8,31439 Joule/(grad mol) = 1,98647 cal/(grad mol) = 0,0820544 lit Atm/(grad mol)
$p_0 v_{0\,(\mathrm{mol})}$	(für $p \to 0$, T_0)	2271,1 Joule/mol
T_0	= 0° Celsius	273,15° K (Kelvin)
v_0	Molvolumen von idealen Gasen (bei 1 Atm, 0°C)	22414,5 Ncm^3/mol
Y	*Einstein*sche Konstante (Massenäquivalent) $= c^2$ (siehe auch Energie-Umrechnungstabelle, Seite 324)	$8,987524 \cdot 10^{13}$ Joule/g
Z	Konstante der Wellenzahl-Energie-Beziehung (Lichtäquivalent) $= N_L hc$ (siehe auch Energie-Umrechnungstabelle, Seite 324)	11,9641 Joule cm/mol = 2,85846 cal cm/mol = $1,23986 \cdot 10^{-4}$ eVolt cm/val
1 Atm	(1 physikalische Atmosphäre)	760 Torr = 1033,23 pond/cm^2 = $1013,25 \cdot 10^3$ mikrobar (dyn/cm^2) = 1013,25 millibar (mb)
1 at	(1 technische Atmosphäre)	1000 pond/cm^2 = 0,96784 Atm = 735,559 Torr = 980,665 millibar
1 Torr		1 mm Hg = $1,33322 \cdot 10^3$ dyn/cm^2 = 1,33322 millibar
1000 millibar		750,062 Torr = 10^6 dyn/cm^2 = 1,01972 at (kp/cm^2)
1 eV	(1 Elektonenvolt) entspricht (siehe auch Energieumrechnungstabelle S. 324)	$1,60192 \cdot 10^{-19}$ Joule

1 Å [1 Angström (Maßeinheit für Lichtwellenlängen und Atomradien)]	$1 \cdot 10^{-8}$ cm
1 D [1 Debye (Maßeinheit für Molekeldipolmomente)]	$1 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Ladungseinheiten · cm (Statcoulomb · cm)
ln	2,302 59 log x
og x	0,434 294 ln x
$R \ln x$	4,5740 log x cal/(grad mol)
$\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln x$	$1{,}9840 \cdot 10^{-4}\, T \log x$ Volt
$\frac{M_{phys}}{M_{chem}} = \frac{\text{phys. Atomgewicht } (^{16}O = 16{,}000\,00)}{\text{chem. Atomgewicht } (\overline{O}_{natur} = 16{,}00000)} =$	*Smythe*scher Faktor $k_A = 1{,}000279$
also $N_{L\,(phys)} = 6{,}02368 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}000279 =$	$6{,}02536 \cdot 10^{23}$ Molekeln/mol (phys)
$1\,\mathfrak{F}_{(phys)} = 96495{,}1 \cdot 1{,}000279 =$	96522 Coulomb/val (phys)

23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38
41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc (99)	44 Ru 101,1	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7	47 Ag 107,88	48 Cd 112,41
73	74	75	76	77	78	79	80

Energie-

	erg	Joule	cal_{15}	cm^3 Atm	lit Atm (phys.)
1 erg	1	10^{-7}	$2{,}38920 \cdot 10^{-8}$	$9{,}86923 \cdot 10^{-7}$	$9{,}86896 \cdot 10^{-10}$
1 Joule	10^7	1	0,238920	9,86923	$9{,}86896 \cdot 10^{-3}$
1 Grammkalorie cal_{15}	$4{,}1855 \cdot 10^7$	4,1855	1	41,3077	$41{,}3065 \cdot 10^{-3}$
1 cm^3-Atmosphäre (physikalisch) cm^3 Atm	$0{,}101325 \cdot 10^7$	0,101325	$24{,}2086 \cdot 10^{-3}$	1	$0{,}999972 \cdot 10^{-3}$
1 Liter-Atmosphäre (physikalisch) lit Atm	$101{,}3278 \cdot 10^7$	101,3278	24,2092	1000,028	1
1 Literatmosphäre (technisch) lit at	$98{,}0692 \cdot 10^7$	98,0692	23,4307	967,868	0,967841
1 Meterkilogramm-Gewicht 1 Meterkilopond mkp	$9{,}80665 \cdot 10^7$	9,80665	2,34301	96,7841	$9{,}67814 \cdot 10^{-2}$
1 Kilowattstunde kWh	$3{,}6000 \cdot 10^{13}$	$3{,}6000 \cdot 10^6$	$8{,}60112 \cdot 10^5$	$3{,}55292 \cdot 10^7$	$3{,}55283 \cdot 10^4$
1 Elektronenvolt (eV) entspricht	$1{,}60193 \cdot 10^{-12}$	$1{,}60193 \cdot 10^{-19}$	$3{,}82733 \cdot 10^{-20}$	$1{,}58098 \cdot 10^{-18}$	$1{,}58094 \cdot 10^{-21}$
1 Elektronenvolt pro Äquivalent (chem), eVolt/val (chem)	$96495{,}1 \cdot 10^7$	96495,1	23054,6	$9{,}52333 \cdot 10^5$	952,306
1 Elektronenvolt pro Äquivalent (phys), eVolt/val (phys) entspricht	$96522 \cdot 10^7$	96522	23061,0	$9{,}52599 \cdot 10^5$	952,572
Lichtäquivalent/mol (chem) $Z = N_L hc$ Wellenzahl 1 ($\tilde{\nu} = 1/\lambda\, cm^{-1}$) ist äquivalent	$11{,}9641 \cdot 10^7$	11,9641	2,85846	118,076	0,118073
Massenäquivalent $c^2 = Y$ Gramm-Masse 1 ist äquivalent	$8{,}987524 \cdot 10^{20}$	$8{,}987524 \cdot 10^{13}$	$2{,}14730 \cdot 10^{13}$	$8{,}87000 \cdot 10^{14}$	$8{,}86975 \cdot 10^{11}$
Gaskonstante R × (grad mol)	$8{,}31439 \cdot 10^7$	8,31439	1,98647	82,0567	0,0820544

Umrechnungstabelle

lit at (techn.)	mkp	kWh	eVolt pro Äquivalent (chem)	Wellenzahlen $(1/\lambda)$ $[cm^{-1}]$	Gramm-Massen-Einheiten
$10{,}1969 \cdot 10^{-10}$	$1{,}01972 \cdot 10^{-8}$	$2{,}77778 \cdot 10^{-14}$	$1{,}03632 \cdot 10^{-12}$	$8{,}35834 \cdot 10^{-9}$	$1{,}11265 \cdot 10^{-21}$
$10{,}1969 \cdot 10^{-3}$	0,101972	$2{,}77778 \cdot 10^{-7}$	$1{,}03632 \cdot 10^{-5}$	$8{,}35834 \cdot 10^{-2}$	$1{,}11265 \cdot 10^{-14}$
$42{,}6790 \cdot 10^{-3}$	0,426802	$1{,}16264 \cdot 10^{-6}$	$4{,}33753 \cdot 10^{-5}$	0,349888	$4{,}65701 \cdot 10^{-14}$
$1{,}03320 \cdot 10^{-3}$	$1{,}03323 \cdot 10^{-2}$	$2{,}81458 \cdot 10^{-8}$	$1{,}05005 \cdot 10^{-6}$	$8{,}46909 \cdot 10^{-3}$	$1{,}12740 \cdot 10^{-15}$
1,03323	10,3326	$2{,}81466 \cdot 10^{-5}$	$1{,}05008 \cdot 10^{-3}$	8,46932	$1{,}12743 \cdot 10^{-12}$
1	10,00028	$2{,}72414 \cdot 10^{-5}$	$1{,}01631 \cdot 10^{-3}$	3,19696	$1{,}09117 \cdot 10^{-12}$
$9{,}99972 \cdot 10^{-2}$	1	$2{,}72407 \cdot 10^{-6}$	$1{,}01628 \cdot 10^{-4}$	0,819673	$1{,}09114 \cdot 10^{-13}$
$3{,}67088 \cdot 10^{4}$	$3{,}67098 \cdot 10^{5}$	1	37,3076	$3{,}00900 \cdot 10^{5}$	$4{,}00555 \cdot 10^{-8}$
$1{,}63347 \cdot 10^{-21}$	$1{,}63351 \cdot 10^{-20}$	$4{,}44981 \cdot 10^{-26}$	$\frac{1}{N_L\,(\text{chem})} = \frac{1}{6{,}02368 \cdot 10^{23}}$	$\frac{8\,065{,}39}{N_L\,(\text{chem})}$	$1{,}78239 \cdot 10^{-33}$
983,949	9839,76	$2{,}68042 \cdot 10^{-2}$	1	8065,39	$1{,}07366 \cdot 10^{-9}$
984,224	9842,51	$2{,}68117 \cdot 10^{-2}$	$\frac{N_L\,(\text{phys})}{N_L\,(\text{chem})} = 1{,}000279$	$\frac{8\,065{,}39\, N_L\,(\text{phys})}{N_L\,(\text{chem})}$	$1{,}07396 \cdot 10^{-9}$
0,121996	1,22000	$3{,}32336 \cdot 10^{-6}$	$1{,}23987 \cdot 10^{-4}$	1	$1{,}33119 \cdot 10^{-13}$
$9{,}16447 \cdot 10^{11}$	$9{,}16472 \cdot 10^{12}$	$2{,}49653 \cdot 10^{7}$	$9{,}31397 \cdot 10^{8}$	$7{,}51208 \cdot 10^{12}$	1
0,0847808	0,847832	$2{,}30955 \cdot 10^{-6}$	$8{,}61639 \cdot 10^{-5}$	0,694945	$9{,}25103 \cdot 10^{-14}$

Sachverzeichnis

